

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André SALÈS

Sujet de la Thèse :

SUR UNE MÉTHODE DE RÉOLUTION DES PROBLÈMES
DE PERTURBATION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE
A L'AIDE D'UNE ÉQUATION INTÉGRALE NON LINÉAIRE

03 MAI 1969

Soutenue le

1969 devant la Commission d'Examen

Jury : M. R. DAUDEL

Président

M. J. GUY

M. J. BASS

M. J. TILLIEU

} *Examineurs*

Invité

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André SALÈS

Sujet de la Thèse :

SUR UNE MÉTHODE DE RÉOLUTION DES PROBLÈMES
DE PERTURBATION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE
A L'AIDE D'UNE ÉQUATION INTÉGRALE NON LINÉAIRE

Soutenue le

1969 devant la Commission d'Examen

Jury :	M. R. DAUDEL	<i>Président</i>
	M. J. GUY	} <i>Examineurs</i>
	M. J. BASS	
	M. J. TILLIEU	<i>Invité</i>



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Moléculaire Théorique de la FACULTE DES SCIENCES DE PARIS sous la direction de Monsieur le Professeur GUY.

Monsieur le Professeur GUY m'en a confié le sujet et n'a cessé de me prodiguer son temps et son expérience au cours de sa réalisation. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma sincère gratitude et de mon respectueux attachement.

A Monsieur le Professeur DAUDEL qui a bien voulu faire l'honneur de présider le jury de cette thèse, je voudrais exprimer ma reconnaissance et mon profond respect.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur BASS et à Monsieur le Professeur TILLIEU qui ont accepté de juger et de commenter ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues et camarades du Laboratoire, et plus particulièrement Mme F. JOLY et Mme B. BRAMI pour leur collaboration amicale et efficace, ainsi que Mme C. HOUELLE qui m'a apporté une aide précieuse lors du traitement de certains exemples numériques.

Enfin je remercie Mme J. FISCHGRUND qui a grandement facilité l'impression de ce texte, ainsi que Mme Y. BORIE qui a assuré la dactylographie du manuscrit.

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME

Diverses propriétés moléculaires (polarisabilité électrique moyenne $\bar{\alpha}$, susceptibilité magnétique moyenne $\bar{\chi}$, constante d'écran magnétique $\bar{\sigma}$, etc...), décelables lors de l'application d'un champ extérieur sont extrêmement importantes pour une compréhension complète des molécules étudiées : une confrontation entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux permet de confirmer ou d'infirmer des hypothèses plausibles de structure.

Le champ perturbateur (électrique ou magnétique), que nous supposons uniforme, et que nous désignerons provisoirement par $\vec{\mathcal{F}}$, crée au niveau des charges des forces modifiant les mouvements des noyaux et des électrons. Ainsi une molécule, supposée préalablement dans son état fondamental d'énergie minimale $E_o^{(o)}$, subit une modification conduisant à la nouvelle énergie :

$$(1) \quad E = E_o^{(o)} + \Delta E = E_o^{(o)} - \vec{M}_1 \cdot \vec{\mathcal{F}} - \frac{1}{2} \vec{M}_2 \cdot \vec{\mathcal{F}} - \dots$$

si $\vec{M}_1$ représente le moment (électrique ou magnétique) moléculaire permanent et $\vec{M}_2$ le moment (électrique ou magnétique) moléculaire induit. Pour les mo-

lécules dépourvues de tout moment permanent ($\vec{M}_1 = 0$), les moments induits deviennent les seuls facteurs importants et ΔE est du deuxième ordre en $\vec{\mathcal{F}}$, le moment induit $\vec{M}_2$ se trouvant lié linéairement au champ, tout au moins pour les champs faibles. Il s'ensuit que de nombreuses propriétés atomiques et moléculaires (polarisabilité, diamagnétisme ...) correspondent à des perturbations du deuxième ordre.

Pour un module suffisamment faible de $\vec{\mathcal{F}}$, nous admettrons que le moment induit $\vec{M}_2$ est convenablement représenté par :

$$\vec{M}_2 = \vec{T} \cdot \vec{\mathcal{F}}$$

où $\vec{T}$ est un tenseur symétrique de rang 2, caractéristique de la propriété examinée. L'énergie de la molécule perturbée devient en conséquence :

$$\begin{aligned} (2) \quad E &= E_o^{(0)} - \frac{1}{2} [\vec{T} \cdot \vec{\mathcal{F}}] \cdot \vec{\mathcal{F}} \\ &= E_o^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_u \sum_v T_{uv} \cdot \mathcal{F}_u \cdot \mathcal{F}_v \end{aligned}$$

Expérimentalement, c'est en général la valeur moyenne, égale au tiers de la trace du tenseur $\vec{T}$, soit $\bar{T} = \frac{1}{3} \sum_u T_{uu}$ qui est effectivement atteinte par les mesures.

D'un point de vue théorique, les équations conduisant à $\vec{T}$ sont trop complexes, pour être rigoureusement résolues, à l'exception toutefois des cas très simples de l'atome et de l'ion-molécule hydrogène [23] [36] [24] [15]

Pour tous ces problèmes, il faut donc avoir recours à des méthodes d'approximation, dont l'incidence sur les résultats ne doit pas être perdue de vue. Le choix même d'une de ces méthodes d'approximation est très impor-

tant et peut varier suivant la nature du problème étudié. Parmi ces méthodes, la théorie des perturbations indépendantes du temps et la méthode de variation sont probablement les plus utilisées.

THEORIE DES PERTURBATIONS -

Considérons une molécule constituée par r noyaux et s électrons. Par suite de la quasi-séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires (principe de BORN - OPPENHEIMER), la répartition des électrons d'un tel système pour des positions données des noyaux dépend de l'opérateur hamiltonien électronique

$$(3) \quad H^{(0)} = - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_{i=1}^s \Delta_i + V \quad ,$$

pour lequel m est la masse de l'électron, et Δ_i le laplacien associé au i^e électron.

$$\text{Le potentiel scalaire } V = \sum_{\substack{i,i' \\ i < i'}} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \sum_{\substack{j,j' \\ j < j'}} \frac{z_j z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{z_j e^2}{r_{ij}}$$

caractérise l'interaction coulombienne entre les corpuscules, z_j étant le numéro atomique du j^e noyau, $r_{ii'}$ la distance des électrons i et i' , $r_{jj'}$ la distance des noyaux j et j' , r_{ij} la distance de l'électron i au noyau j .

Les propriétés de la molécule dans son état fondamental seront prévisibles si l'on sait obtenir la fonction propre $\Psi_o^{(0)}$ solution de l'équation de SCHRÖDINGER.

$$(4) \quad H^{(0)} \Psi_o^{(0)} = E_o^{(0)} \Psi_o^{(0)} \quad (*)$$

(*) Dans la notation $E_n^{(m)}$, $\Psi_n^{(m)}$ l'indice supérieur (m) caractérise l'ordre de la perturbation, l'indice inférieur n précise le niveau énergétique.

La détermination d'une approximation suffisamment élaborée pour $\Psi_o^{(o)}$ est fondamentale, car notre connaissance de la structure de la molécule, et l'interprétation théorique des phénomènes physico-chimiques observés, en dépendent. Pour une configuration nucléaire donnée, l'énergie $E_o^{(o)}$ a pour valeur

$$E_o^{(o)} = \int \Psi_o^{(o)*} H^{(o)} \Psi_o^{(o)} d\tau = \langle \Psi_o^{(o)} | H^{(o)} | \Psi_o^{(o)} \rangle ,$$

la fonction $\Psi_o^{(o)}$ satisfaisant à la condition de norme $\langle \Psi_o^{(o)} | \Psi_o^{(o)} \rangle = 1$

Supposons maintenant que nous soumettions une molécule se trouvant dans son état fondamental, à une faible perturbation extérieure. L'hamiltonien du système est modifié et peut symboliquement être présenté sous la forme :

$$(5) \quad H = H^{(o)} + \epsilon H^{(1)}$$

ϵ est le paramètre de perturbation et $H^{(1)}$ désigne l'hamiltonien perturbateur du premier ordre.

Conformément à la méthode des perturbations [25] [7] [II] , en écrivant l'énergie sous la forme

$$(6) \quad E_o = E_o^{(o)} + \epsilon E_o^{(1)} + \epsilon^2 E_o^{(2)} + \dots + \epsilon^n E_o^{(n)} + \dots$$

et la fonction d'onde sous la forme

$$(7) \quad \Psi_o = \Psi_o^{(o)} + \epsilon \Psi_o^{(1)} + \epsilon^2 \Psi_o^{(2)} + \dots + \epsilon^n \Psi_o^{(n)} + \dots ,$$

nous obtenons les résultats suivants pour les énergies $E_o^{(1)}$ et $E_o^{(2)}$

$$(6a) \quad E_o^{(1)} = \langle \Psi_o^{(o)} | H^{(1)} | \Psi_o^{(o)} \rangle$$

$$E_o^{(2)} = \sum_{n \neq o} \frac{\langle \Psi_o^{(o)} | H^{(1)} | \Psi_n^{(o)} \rangle \langle \Psi_n^{(o)} | H^{(1)} | \Psi_o^{(o)} \rangle}{E_o^{(o)} - E_n^{(o)}}$$

et pour la fonction perturbée du premier ordre

$$(7a) \quad \Psi_o = \Psi_o^{(o)} + \epsilon \Psi_o^{(1)} = \Psi_o^{(o)} + \epsilon \sum_{n \neq o} \frac{\langle \Psi_n^{(o)} | H^{(1)} | \Psi_o^{(o)} \rangle}{E_o^{(o)} - E_n^{(o)}} \Psi_n^{(o)}$$

Du point de vue pratique, la théorie des perturbations du 2^e ordre présente le grave défaut de nécessiter la connaissance de toutes les fonctions propres $\Psi_n^{(o)}$ du système non perturbé, ce qui n'est effectivement réalisé que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Même dans ce dernier exemple très favorable, il est fort difficile de tenir compte du spectre continu et de nombreux auteurs négligent celui-ci, admettant de ce fait une erreur systématique [12] [41].

THEORIE DES VARIATIONS -

Par suite des difficultés exposées au précédent paragraphe, on a souvent recours à la méthode des variations pour traiter les problèmes envisagés et le nombre des applications de cette méthode augmente continuellement : calcul des polarisabilités électriques [36] [15] [1] ; calcul des susceptibilités magnétiques [42] [43] [2] ; détermination des constantes d'écran magnétique [38] [17] [32] [3] [8]

Une molécule (état fondamental), soumise à un champ perturbateur $\vec{F}$,

admet comme nouvelle fonction propre, à la norme près :

$$(8) \quad \Psi = \Psi_o^{(0)} [1 + \vec{G} \cdot \vec{F}]$$

où $\vec{G}$ est un vecteur fonction des coordonnées électroniques, si nous nous limitons à l'approximation du premier ordre.

Rigoureusement, le vecteur $\vec{G}$ doit être déduit de la condition d'extremum

$$(9) \quad \delta \left[\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right] = 0$$

Par suite, $\vec{G}$ est une solution de l'équation d'Euler de ce problème variationnel, solution compatible avec les conditions générales de la mécanique quantique : Ψ doit être uniforme et de carré sommable. Lorsque la fonction propre $\Psi_o^{(0)}$ est réelle et que nous supposons le champ appliqué suivant l'axe Ou ($u = x, y$ ou z), $\vec{G}$ admet la seule composante G_u satisfaisant à

$$(10) \quad \Delta(\Psi_o^{(0)} G_u) - G_u \Delta \Psi_o^{(0)} = 2 H^{(1)} \Psi_o^{(0)}$$

l'opérateur Δ représentant le laplacien généralisé agissant sur l'ensemble des coordonnées de tous les électrons.

Une simplification très intéressante pour la résolution de (10) apparaît rapidement lorsque nous admettons que la fonction propre totale non perturbée peut être assimilée à un produit simple d'orbitales soit :

$$(11) \quad \Psi_o^{(0)} = \prod_{k=1}^n \Phi_k^{(0)}(k)$$

Nous poserons par analogie pour chaque orbitale perturbée

$$(12) \quad \Phi_k = \Phi_k^{(0)} [1 + \vec{G}_k \cdot \vec{F}] ,$$

chaque vecteur $\vec{G}_k$ ne dépendant plus que des coordonnées du $k^{\text{ème}}$ électron.

Ceci revient à admettre

$$(13) \quad \vec{G} = \sum_{k=1}^n \vec{G}_k$$

et l'équation (10) sera satisfaite si les composantes des divers $\vec{G}_k$ sont solutions des équations monoélectroniques séparées

$$(14) \quad \Delta(\Phi_k^{(0)} G_{ku}) - G_{ku} \Delta \Phi_k^{(0)} = 2 H_k^{(1)} \Phi_k^{(0)}$$

La connaissance du vecteur $\vec{G}$ permet l'obtention de Ψ et par suite de l'énergie perturbée du 2^{ème} ordre $E_0^{(2)}$, c'est-à-dire du tenseur $\vec{T}$ défini par (2). Malheureusement, les équations d'EULER (10) et (14) sont difficiles à résoudre de manière rigoureuse, à l'exception de quelques cas très particuliers. Il reste possible d'obtenir des solutions approchées pour $\vec{G}$ si nous admettons que les composantes des $\vec{G}_k$ ont des formes analytiques données a priori et que les calculs ultérieurs confirment comme acceptables [18] [19]. Ces fonctions comporteront un certain nombre de paramètres qui seront ajustés en rendant minimum l'intégrale d'énergie (9). Une fois connus les $\vec{G}_k$ approchés, les diverses composantes du tenseur $\vec{T}$ sont atteintes à l'aide de quelques quadratures.

Il est essentiel de bien noter que la méthode de variation ne nécessite pas la connaissance des fonctions propres des états excités : c'est là un avantage très important par rapport à la théorie des perturbations. Il subsistera en pratique deux causes principales d'erreurs :

- 1) le choix plus ou moins approprié de la forme analytique supposée

pour les composantes des vecteurs $\vec{G}_k$

2) le caractère également approché de la fonction non perturbée $\Psi_o^{(0)}$, à de rares exceptions près.

Afin d'éviter l'arbitraire des fonctions à paramètres ajustables destinées à représenter les $\vec{G}_k$, nous nous sommes proposés, au cours de ce travail, d'examiner les possibilités de transformation des équations (14) en équations intégrales permettant d'atteindre les solutions rigoureuses pour les vecteurs $\vec{G}_k$.

POSSIBILITE DE TRANSFORMATION DES EQUATIONS DEFINISSANT $\vec{G}_k$ EN EQUATIONS DE FREDHOLM

Etudions séparément les composantes cartésiennes G_{ku} ($u = x, y$ ou z) de $\vec{G}_k$, telles qu'elles sont définies par les équations (14) et posons

$$(15) \quad U(M) = \oint_k^{(0)} G_{ku}.$$

Les équations (14) aux dérivées partielles peuvent être mises sous la forme générale :

$$(16) \quad \Delta U(M) = f(M) + g(M)U(M),$$

les fonctions $f(M)$ et $g(M)$ résultant des expressions

$$(17) \quad f(M) = 2 H_k^{(1)} \oint_k^{(0)}, \quad g(M) = \frac{\Delta \oint_k^{(0)}}{\oint_k^{(0)}}.$$

La solution recherchée de (16) doit s'annuler pour les points M infiniment éloignés, cette annulation devant en outre s'effectuer d'une manière suffisamment rapide pour que la forme (8) de Ψ soit de carré sommable (*).

(*) Du point de vue de la rigueur mathématique, il est possible de concevoir

Désignons par $G(M, M')$ la fonction de GREEN associée à l'opérateur Δ , compte tenu des conditions imposées aux limites, c'est-à-dire telle que [29]

$$(18) \quad \Delta U(M) = \varphi(M)$$

entraîne

$$(19) \quad U(M') = \int G(M, M') \varphi(M) d\tau,$$

l'intégration portant sur tout l'espace de définition de M , $d\tau$ représentant l'élément de volume entourant le point M . L'équation (16) peut alors être transformée formellement en une équation intégrale de FREDHOLM de seconde espèce, soit

$$(20) \quad \begin{aligned} U(M') &= \int f(M) G(M, M') d\tau + \int g(M) G(M, M') U(M) d\tau \\ &= F(M') + \int K(M, M') U(M) d\tau. \end{aligned}$$

Une telle transformation peut paraître séduisante en vue de la résolution de notre problème. Elle est cependant assez inopérante en pratique, ainsi que nous le montrerons au paragraphe suivant car il s'agit d'une équation singulière (domaine infini), pour laquelle le noyau résolvant n'est pas accessible.

METHODES DE RESOLUTION DES EQUATIONS DE FREDHOLM -

Sous sa forme la plus générale, l'équation intégrale de FREDHOLM est définie par [27] [14] [28] [37]

$$(21) \quad H(M') U(M') = F(M') + \lambda \int K(M, M') U(M) d\tau.$$

des fonctions de carré sommable ne s'annulant pas à l'infini. Toutefois, de telles fonctions ne correspondent pas aux problèmes physiques que nous nous sommes proposés d'examiner. Nous admettrons, en conséquence, que l'hypothèse suivant laquelle $\langle \Psi | \Psi \rangle$ est finie entraîne que $\Psi(M) \rightarrow 0$ lorsque le point M s'éloigne indéfiniment.

La convergence de la série (22) dépend de la valeur de λ lorsque le domaine d'intégration est fini. Toutefois, pour les équations singulières (domaine infini ou existence de pôles pour le noyau), la série (22) est souvent divergente quelle que soit la valeur de λ .

En dehors de la série de LIOUVILLE-NEUMANN, il existe la méthode originale de FREDHOLM basée sur l'obtention du noyau résolvant $R(M, M'; \lambda)$, tel que

$$(24) \quad U(M') = F(M') + \int R(M, M'; \lambda) F(M) d\tau.$$

Mais le noyau résolvant ne peut être atteint en pratique que dans des cas très particuliers.

Les noyaux réels envisagés n'étant pas symétriques ($K(M, M') \neq K(M', M)$), la méthode de HILBERT-SCHMIDT n'est pas applicable. Nous noterons d'ailleurs que cette méthode suppose une connaissance préalable des fonctions propres de l'équation homogène associée, ce qui constitue un nouveau problème souvent fort difficile.

SOKOLOV [26] a préconisé également une méthode itérative conduisant à une série utilisable au delà du rayon de convergence du paramètre λ , valable pour la série de LIOUVILLE-NEUMANN. Au cours de l'exposé de notre travail original, nous aurons l'occasion de comparer cette dernière méthode au procédé que nous proposons.

L'impossibilité d'emploi de la série de LIOUVILLE-NEUMANN pour la résolution de l'équation "non homogène" (21), soit lorsque $|\lambda|$ est située

au delà du rayon de convergence, soit lorsque (21) est une équation singulière rendant la série (22) divergente pour toute valeur de λ , nous a incités à rechercher de nouvelles méthodes de résolution. Le présent travail nous a effectivement permis d'atteindre les solutions cherchées pour des équations intégrales insolubles à l'aide de (22), moyennant des transformations au cours desquelles nous passons de (21) à une équation non linéaire.

CHAPITRE II

RECHERCHE D'UNE NOUVELLE METHODE

DE RESOLUTION DE L'EQUATION

$\Delta U(M) = f(M) + g(M)U(M)$, ASSORTIE

DE CONDITIONS AUX LIMITES

Nous venons de voir que l'équation (16), soit

$$\Delta U(M) = f(M) + g(M)U(M)$$

intervenait fréquemment en Physique, et que la fonction de GREEN $G(M, M')$ associée à l'opérateur Δ permettait de passer à une équation de FREDHOLM non homogène, pour laquelle les méthodes de résolution dont nous disposons sont malheureusement inopérantes en règle générale.

Nous avons en conséquence essayé d'obtenir une équation modifiée en faisant appel à des fonctions $\Gamma(M, M')$ apparentées à la fonction de GREEN. Nous exposerons tout d'abord les résultats obtenus dans le cas des espaces finis et nous étudierons ensuite les difficultés particulières relatives aux espaces infinis, pour lesquels des résolutions deviennent également possibles.

PRINCIPE DE LA RESOLUTION DANS LE CAS DES ESPACES FINIS -

Définissons pour commencer la fonction $\Gamma(M, M')$ apparentée à la fonction de GREEN $G(M, M')$ par [20]

$$(25) \quad \Gamma(M, M') = G(M, M') + \alpha(M') h(M) ,$$

où $h(M)$ sera une fonction donnée, continue et dérivable jusqu'au 2^{ème} ordre, devant s'annuler aux limites du domaine D d'intégration. Par contre $\alpha(M')$ sera une fonction primitivement arbitraire dont les valeurs se trouveront fixées par des conditions imposées au cours des calculs. La fonction $\Gamma(M, M')$ conserve les discontinuités caractéristiques des dérivées premières de $G(M, M')$ lorsque les coordonnées de M sont identiques à celles de M' .

A partir de (16), nous obtenons en multipliant par $\Gamma(M, M')$

$$(26) \quad \Delta U(M) \Gamma(M, M') = [f(M) + g(M) U(M)] \Gamma(M, M') ,$$

et l'intégration de (26) sur le domaine D nous conduit à

$$(27) \quad \int \Delta U(M) \Gamma(M, M') d\tau = \int [f(M) + g(M) U(M)] \Gamma(M, M') d\tau$$

soit encore :

$$(28) \quad \begin{aligned} & \int \Delta U(M) G(M, M') d\tau + \alpha(M') \int \Delta U(M) h(M) d\tau \\ &= \int f(M) G(M, M') d\tau + \alpha(M') \int f(M) h(M) d\tau \\ &+ \int g(M) G(M, M') U(M) d\tau + \alpha(M') \int g(M) h(M) U(M) d\tau \end{aligned}$$

Nous pouvons remarquer que $\int f(M) h(M) d\tau$ représente un nombre A parfaitement déterminé étant donné que les fonctions $f(M)$ et $h(M)$ sont toutes deux connues. Par ailleurs,

$$\int \Delta U(M) G(M, M') d\tau = U(M') ,$$

par suite des propriétés fondamentales des fonctions de GREEN, et

$$\int \Delta U(M) h(M) d\tau = \int U(M) \Delta h(M) d\tau$$

puisque la fonction $h(M)$ s'annule aux limites de D .

En conséquence, l'équation (28) devient

$$(29) \quad U(M') = F(M') + \int g(M)G(M, M')U(M)d\tau + \alpha(M') \left[A + \int g(M)h(M)U(M)d\tau - \int \Delta h(M)U(M)d\tau \right]$$

Par introduction d'une nouvelle fonction arbitraire $\xi(M')$, l'équation (29) peut encore être formulée

$$(30) \quad U(M') = \left\{ F(M') + A\xi(M')\alpha(M') \right\} + \left\{ A[1 - \xi(M')]\alpha(M') + \alpha(M') \int [g(M)h(M) - \Delta h(M)]U(M)d\tau + \int g(M)G(M, M')U(M)d\tau \right\} .$$

Cette dernière relation présentant l'avantage de nous suggérer le procédé suivant de résolution par voie itérative :

a) Supposons que nous disposions d'une fonction $U_{n-1}(M')$ (obtenue par exemple après (n-1) opérations d'itération), acceptable provisoirement pour représenter $U(M')$ de manière approchée. Nous allons préciser maintenant la fonction $\alpha(M')$, laissée arbitraire jusqu'à présent, en annulant la deuxième parenthèse mise en évidence dans le second membre de (30). Ceci nous conduit à $\alpha_{n-1}(M')$, définie par :

$$(31) \quad \alpha_{n-1}(M') = - \frac{\int g(M)G(M, M')U_{n-1}(M)d\tau}{A[1 - \xi(M')] + \int [g(M)h(M) - \Delta h(M)]U_{n-1}(M)d\tau}$$

b) En utilisant l'expression (31), nous obtiendrons à partir de (30) une nouvelle expression pour $U(M')$, que nous désignerons par $U_n(M')$, soit

$$(32) \quad U_n(M') = F(M') + A\xi(M')\alpha_{n-1}(M') .$$

c) Sous réserve que $h(M)$ soit choisi de manière à rendre $A \neq 0$, le procédé qui vient d'être indiqué pourra être répété indéfiniment et nous

pourrons notamment débiter le cycle des itérations en décidant de prendre :

$$(33) \quad U_0(M') = F(M') ,$$

exactement comme dans le cas de la suite de LIOUVILLE-NEUMANN. Par combinaison des expressions (31) et (32), nous arrivons donc à la relation générale de récurrence :

$$(34) \quad U_n(M') = F(M') - \frac{A\xi(M') \int g(M)G(M,M')U_{n-1}(M)d\tau}{A[1 - \xi(M')] + \int [g(M)h(M) - \Delta h(M)]U_{n-1}(M)d\tau}$$

dont l'initialisation est assurée par (33).

d) Il est encore possible de présenter (34) de la manière suivante :

$$(35) \quad U_n(M') = F(M') - \eta_n(M')\bar{\Phi}_n(M')$$

$\bar{\Phi}_n(M')$ et $\eta_n(M')$ étant définis par :

$$(36) \quad \bar{\Phi}_n(M') = \int g(M)G(M,M')U_{n-1}(M)d\tau$$

$$(37) \quad \eta_n(M') = \frac{A\xi(M')}{A[1 - \xi(M')] + B_{n-1}} , \text{ avec}$$

$$(38) \quad B_{n-1} = \int [g(M)h(M) - \Delta h(M)]U_{n-1}(M)d\tau .$$

L'intérêt de la mise en évidence de la fonction $\eta_n(M')$ et du nombre B_{n-1} provient des remarques ci-après : si la suite (34) converge effectivement vers la solution recherchée $U(M')$, étant donné que $U(M')$ doit évidemment satisfaire à l'équation (20), il s'ensuivra, par comparaison de (20), de (35) et de (36), que $\eta_n(M')$ tendra vers - 1, quel que soit M' , ce qui entraîne également que B_{n-1} tendra vers - A. Nous disposerons donc d'un test pour apprécier l'approche de $U(M')$ à chacune des étapes de notre itération.

REMARQUES IMPORTANTES CONCERNANT LE PRINCIPE DE LA RESOLUTION PRECEDENTE -

a) Il convient déjà de noter que le processus itératif (34) contient la série de LIOUVILLE-NEUMANN (22) comme cas particulier limite : il suffit en effet de prendre $\xi(M')$ identique à une constante infiniment grande positive ou négative pour transformer (34) en (22). La série de LIOUVILLE-NEUMANN appartient désormais à un ensemble de séries dont chaque élément est défini par l'intermédiaire de $\xi(M')$ et de $h(M)$; il n'y a par ailleurs aucune raison pour que la série (22) soit celle qui assure la convergence la plus rapide vers la solution $U(M')$.

b) Il apparaît encore d'après (34), $h(M)$ étant donné, (tel que $A \neq 0$), qu'il existe nécessairement une fonction optimale $\xi_0(M')$, telle que la solution rigoureuse $U(M')$ soit obtenue dès le premier tour d'itération, d'où la stabilité de toutes les solutions successives. Bien entendu, cette fonction $\xi_0(M')$ ne peut pas être plus facilement connue que la solution rigoureuse $U(M')$ elle-même ; cependant si par hasard nous avons utilisé précisément la fonction $\xi_0(M')$ dans (34), nous en aurions été aussitôt prévenus soit par l'identité [21]

$$(39) \quad U_2(M') \equiv U_1(M') ,$$

soit également par

$$(40) \quad \int [U_2(M) - U_1(M)]^2 d\tau = 0 ,$$

ou toute relation de nature analogue permettant de tester (39).

L'intégrale (40) nous sera utile au cours de la pratique des cal-

culs, si nous postulons pour $\xi(M')$ une forme analytique simple dépendant de paramètres ajustables λ_i : il sera intéressant d'ajuster ces paramètres λ_i afin d'obtenir la valeur minimale de (40).

c) Le processus d'itération (34) n'est pas linéaire dans le cas général, contrairement à la série de LIOUVILLE-NEUMANN.

CONSIDERATION SUR LA PRATIQUE DE LA RESOLUTION -

Dans cette étude, nous nous sommes volontairement limités à des techniques de résolution faisant uniquement intervenir des constantes ξ_e pour représenter les fonctions $\xi(M')$. Cette hypothèse simplificatrice conduit à

$$(41) \quad U_1(M') = F(M') - \frac{A\xi_e}{A[1 - \xi_e] + B_0} \Phi_1(M') \quad , \quad \text{avec}$$

$$(42) \quad \Phi_1(M') = \int g(M) G(M, M') F(M) d\tau \quad \text{et}$$

$$(43) \quad B_0 = \iint [g(M)h(M) - \Delta h(M)] F(M) d\tau \quad .$$

Nous aurons de même

$$(44) \quad U_2(M') = F(M') - \frac{A\xi_e}{A[1 - \xi_e] + B_1} \Phi_2(M') \quad , \quad \text{avec}$$

$$(45) \quad \Phi_2(M') = \int g(M) G(M, M') U_1(M) d\tau = \Phi_1(M') - \frac{A\xi_e}{A[1 - \xi_e] + B_0} \Omega(M') \quad ,$$

en définissant la fonction $\Omega(M')$ par

$$(46) \quad \Omega(M') = \int g(M) G(M, M') \Phi_1(M) d\tau \quad .$$

La constante B_1 est connue par la quadrature

$$(47) \quad B_1 = \iint [g(M)h(M) - \Delta h(M)] U_1(M) d\tau = B_0 - \frac{A\xi_e}{A[1 - \xi_e] + B_0} C$$

avec

$$(48) \quad C = \iint [g(M)h(M) - \Delta h(M)] \Phi_1(M) d\tau .$$

Si nous décidons de déterminer ξ_e en rendant minimale l'intégrale (40), il vient

$$(49) \quad \frac{\partial}{\partial \xi_e} \iint [U_2(M, \xi_e) - U_1(M, \xi_e)]^2 d\tau = 0$$

c'est-à-dire en développant

$$(50) \quad \frac{\partial}{\partial \xi_e} \left\{ \frac{A^4 \xi_e^4}{[A(1 - \xi_e) + B_0]^2 - A C \xi_e} \left[\frac{C^2}{[A(1 - \xi_e) + B_0]^2} \iint \Phi_1^2(M) d\tau - \frac{2C}{A(1 - \xi_e) + B_0} \iint \Phi_1(M) \Omega(M) d\tau + \iint \Omega^2(M) d\tau \right] \right\} = 0 .$$

Une fois ξ_e déterminée à l'aide de (50), nous utiliserons les propriétés précédemment indiquées de B_{n-1} et η_n pour vérifier la convergence de (34). Le paramètre auxiliaire

$$(51) \quad \sigma_n^2 = \iint [U_n(M) - U_{n-1}(M)]^2 d\tau$$

est également intéressant à ce point de vue. Pour n grand :

$$(52) \quad \left\{ \begin{array}{l} B_{n-1} \text{ doit tendre vers } -A \\ \eta_n \text{ doit tendre vers } -1 \\ \sigma_n^2 \text{ doit tendre vers zéro.} \end{array} \right.$$

Pour certains problèmes, la valeur $\xi_e = 1$, bien que ne correspondant pas à la condition (49) de minimum de (40), conduit toutefois à une suite (34) convergente. Les calculs numériques sont alors plus faciles par suite d'une simplification des relations (34) : alors, chaque tour d'itération nécessite seulement deux quadratures conduisant respectivement à $\Phi_n(M')$ et B_{n-1} . Nous obtenons :

$$(53) \quad U_n(M') = F(M') - \frac{\Delta \int g(M)G(M,M')U_{n-1}(M)d\tau}{\int [g(M)h(M) - \Delta h(M)]U_{n-1}(M)d\tau}$$

ETUDE DE DEUX EXEMPLES SIMPLES -

Afin de vérifier les possibilités d'emploi de la méthode que nous venons de proposer, nous allons examiner maintenant dans l'espace à une dimension deux exemples pour lesquels les solutions rigoureuses $U(z)$ sont connues, le domaine fini d'intégration (variable x) s'étendant de $x=0$ à $x=1$. L'équation différentielle à résoudre est de la forme

$$(54) \quad U''(x) = f(x) + g(x)U(x),$$

la solution désirée devant satisfaire aux conditions aux limites $U(0)=U(1)=0$.

PREMIER EXEMPLE. ETUDE DE L'EQUATION CORRESPONDANT A $f(x)=k^2 \text{Ch}(k/2)$, $g(x)=k^2$.

Nous avons pour cette équation

$$(55) \quad U''(x) = k^2 \text{Ch}(k/2) + k^2 U(x)$$

et il est facile de vérifier que

$$(56) \quad U(x) = \text{Ch}\left[k(x - 1/2)\right] - \text{Ch}(k/2).$$

La fonction de GREEN [27] est dans ce cas la suivante

$$(57) \quad G(x, z) = \begin{cases} (z - 1)x & \text{pour } 0 \leq x \leq z \\ (x - 1)z & \text{pour } z \leq x \leq 1 \end{cases}$$

ce qui permet de passer de (55) à l'équation de FREDHOLM

$$(58) \quad U(z) = F(z) + k^2 \int G(x, z) U(x) dx, \quad \text{avec}$$

$$(59) \quad F(z) = k^2 \text{Ch}(k/2) \int G(x, z) dx = k^2 \text{Ch}(k/2) z(z - 1).$$

La série de LIOUVILLE-NEUMANN est facilement accessible, et nous obtenons par itération les solutions approchées successives

$$(60) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_{0F}(z) = F(z) \quad (*) \\ U_{1F}(z) = U_{0F}(z) + \frac{k^4 \text{Ch}(k/2)}{24} (z^4 - 2z^3 + z) \\ U_{2F}(z) = U_{1F}(z) + \frac{k^6 \text{Ch}(k/2)}{720} (z^6 - 3z^5 + 5z^3 - 3z) \\ U_{3F}(z) = U_{2F}(z) + \frac{k^8 \text{Ch}(k/2)}{4032} (z^8 - 4z^7 + 14z^5 - 28z^3 + 17z) \end{array} \right.$$

Passons à l'emploi de la méthode proposée, en nous limitant au cas où $\xi(z) = \xi_e$ est un paramètre ajustable. Nous choisissons comme fonction $h(x)$ le polynôme le plus simple s'annulant aux limites de D, c'est-à-dire

$$(61) \quad h(x) = x(x - 1)$$

(*) Nous désignerons ici par U_{nF} la solution approchée obtenue après la $n^{\text{ième}}$ itération par la suite (23)

a) - Nous pouvons examiner notre problème dans le cas où nous décidons de poser $\xi = 1$. La suite (53) devient

$$(62) \left\{ \begin{aligned} U_{01}(z) &= F(z) \\ U_{11}(z) &= F(z) + \frac{5k^4 \operatorname{Ch}(k/2)}{12(10+k^2)} (z^4 - 2z^3 + z) \\ U_{21}(z) &= F(z) - \frac{35k^4 \operatorname{Ch}(k/2)}{3(k^4 - 840k^2 - 8400)} \left[k^2(z^6 - 3z^5 + 3z^4 - z^3) + 30(z^4 - 2z^3 + z) \right] \\ U_{31}(z) &= F(z) + \frac{15k^4 \operatorname{Ch}(k/2)}{4(-k^6 + 90k^4 - 75600k^2 - 756.000)} \left[(k^4 - 840k^2 - 8400)(z^4 - 2z^3 + z) \right. \\ &\quad \left. - k^4(5z^8 - 20z^7 + 28z^6 - 14z^5 + z) - 280k^2(z^6 - 3z^5 + 5z^3 - 3z) \right] \end{aligned} \right.$$

b) - Nous pouvons également faire $\xi = \xi_e$ en rendant minimale l'intégrale

$$\iint [U_2(x, \xi) - U_1(x, \xi)]^2 dx$$

et les formules ci-après nous donnent les éléments nécessaires à l'obtention de la suite des solutions approchées.

$$(63) \left\{ \begin{aligned} A &= \int f(x)h(x)dx = -\frac{k^2 \operatorname{Ch}(k/2)}{6} \\ B_0 &= \iint [g(x)h(x) - \Delta h(x)] F(x) dx = \frac{k^2 \operatorname{Ch}(k/2)}{60} (k^2 + 10) \\ \Phi_1(z) &= \int g(x) G(x, z) F(x) dx = \frac{k^4 \operatorname{Ch}(k/2)}{24} (z^4 - 2z^3 + z) \\ \Omega(z) &= \int g(x) G(x, z) \Phi_1(x) dx = \frac{k^6 \operatorname{Ch}(k/2)}{720} (z^6 - 3z^5 + 5z^3 - 3z) \\ C &= \iint [g(x)h(x) - \Delta h(x)] \Phi_1(x) dx = -\frac{k^4 \operatorname{Ch}(k/2)}{10.080} (17k^2 + 168) \end{aligned} \right.$$

Les valeurs possibles pour ξ_e seront racines de l'équation dé-
duite de (50), soit ξ_e^4

$$(64) \quad \frac{\partial}{\partial \xi_e} \left\{ \frac{1}{[168V^2(\xi, k) - 10k^2\xi W(k)]^2} \left[6,6495 \frac{W^2(k)}{V^2(\xi, k)} - 226,3716 \frac{W(k)}{V(\xi, k)} + 1926,6408 \right] \right\} = 0$$

en posant

$$(65) \quad \begin{cases} W(k) = 17k^2 + 168 \\ V(\xi, k) = 10\xi + k^2 \end{cases}$$

Une fois les valeurs de ξ_e connues, les solutions approchées suc-
cessives seront données par la relation itérative (35).

Nous obtenons ainsi

$$(66) \quad \begin{cases} U_{0e}(z) = F(z) = k^2 \text{Ch}(k/2) z(z-1) \\ U_{1e}(z) = F(z) - \left[-\frac{10\xi_e}{k^2 + 10\xi_e} \right] \frac{k^4 \text{Ch}(k/2)}{24} (z^4 - 2z^3 + z) \\ U_{2e}(z) = F(z) - \left[\frac{-840\xi_e(k^2 + 10\xi_e)}{8400\xi_e^2 + (840 - 85k^2)k^2\xi_e + 84k^4} \right] \\ \quad \frac{k^4 \text{Ch}(k/2)}{24} \left[z^4 - 2z^3 + z + \frac{\xi_e k^2}{3(k^2 + 10\xi_e)} (z^6 - 3z^5 + 5z^3 - 3z) \right] \\ U_{3e}(z) = F(z) - \left[\frac{-90\xi_e [8400\xi_e^2 + (840 - 85k^2)k^2\xi_e + 84k^4]}{756.000\xi_e^3 + (75.600 - 7560k^2 + 775k^4)k^2\xi_e^2 + (7560 - 1530k^2)k^4\xi_e + 756k^6} \right] \\ \quad \frac{k^4 \text{Ch}(k/2)}{24} \left[z^4 - 2z^3 + z + \frac{28\xi_e k^2 (10\xi_e + k^2) (z^6 - 3z^5 + 5z^3 - 3z)}{8.400\xi_e^2 + (840 - 85k^2)k^2\xi_e + 84k^4} \right. \\ \quad \left. + \frac{5\xi_e^2 k^4 (z^8 - 4z^7 + 14z^5 - 28z^3 + 17z)}{8400\xi_e^2 + (840 - 85k^2)k^2\xi_e + 84k^4} \right] \end{cases}$$

Or, la série de LIOUVILLE-NEUMANN est sûrement convergente si la valeur absolue du paramètre λ (ici égal à k^2) est inférieure à [28]

$$(67) \quad \left[\iint |K(x, z)|^2 dx dz \right]^{-1/2}$$

soit encore

$$(68) \quad |k| \leq \left[\int_0^1 \int_0^1 |G(x, z)|^2 dx dz \right]^{-1/4} = |k| \leq 1,968$$

Pour les applications numériques, nous avons choisi une valeur $k = 4$, cette valeur assurant effectivement la divergence de la série de LIOUVILLE-NEUMANN, ce qui nous a donné comme racine utilisable ($\neq 0$) de

$$(69) \quad \xi_e = + 0,984.$$

Les divers résultats numériques associés aux suites (60), (62) et (66) sont rassemblés dans les tableaux I et II. Par ailleurs, l'évolution des paramètres, B_{n-1} , η_n et σ_n^2 apparaît dans le tableau III. Le tableau I comporte également les valeurs numériques de la solution exacte $U(z)$, aux fins de comparaison.

T A B L E A U I

LIOUVILLE - NEUMANN					
Suite (60)					
z	solution exacte (56) $U(z)$	$U_{0F}(z)$	$U_{1F}(z)$	$U_{2F}(z)$	$U_{3F}(z)$
0 et 1	0	0	0	0	0
0,1 et 0,9	- 1,185	- 2,709	+ 1,228	- 5,086	+ 5,139
0,2 et 0,8	- 1,952	- 4,816	+ 2,633	- 9,572	+ 10,076
0,3 et 0,7	- 2,425	- 6,320	+ 3,877	- 12,637	+ 14,130
0,4 et 0,6	- 2,681	- 7,223	+ 4,719	- 14,685	+ 16,780
0,5	- 2,762	- 7,524	+ 5,016	- 15,383	+ 17,700

TAB LEAU II

- NOUVELLE METHODE -

$\xi = 1$ Suite (62)							$\xi_e = + 0,984$ Suite (56)		
z	$u_{11}(z)$	$u_{21}(z)$	$u_{31}(z)$	$u_{1e}(z)$	$u_{2e}(z)$	$u_{3e}(z)$			
0 et 1	0	0	0	0	0	0			
0,1 et 0,9	- 1,195	- 1,183	- 1,185	- 1,210	- 1,183	- 1,185			
0,2 et 0,8	- 1,951	- 1,951	- 1,952	- 1,979	- 1,951	- 1,952			
0,3 et 0,7	- 2,399	- 2,429	- 2,424	- 2,437	- 2,429	- 2,424			
0,4 et 0,6	- 2,630	- 2,691	- 2,679	- 2,676	- 2,689	- 2,680			
0,5	- 2,701	- 2,774	- 2,760	- 2,749	- 2,772	- 2,760			

T A B L E A U I I I
- EVOLUTION DES PARAMETRES -

$\xi = 1$				$\xi_e = 0,984$			
n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	
1	26,085	- 0,385	11,72	26,085	- 0,381	11,49	
2	9,915	- 1,012	$1,49 \cdot 10^{-3}$	10,075	- 0,996	$4,12 \cdot 10^{-4}$	
3	10,054	- 0,998	$5,30 \cdot 10^{-5}$	10,051	- 0,998	$3,87 \cdot 10^{-5}$	

(A = - 10,033)

EMPLOI DE LA METHODE DE SOKOLOV POUR $U''(x) = k^2 \text{Ch}(k/2) + k^2 U(x)$ -

Les tableaux de résultats donnés au précédent paragraphe montrent clairement l'intérêt de la méthode que nous proposons. Nous savons par ailleurs que SOKOLOV [26] a proposé une technique de résolution de l'équation de FREDHOLM non homogène, permettant d'aboutir à une série de convergence supérieure à celle de LIOUVILLE-NEUMANN. Une comparaison doit en conséquence être effectuée entre cette méthode de SOKOLOV et les séries (62) et (66).

Au cours de ses calculs, SOKOLOV introduit une fonction modifiée à chaque tour d'itération, que nous désignerons par la suite $\alpha_{1S}^{(M)}$, $\alpha_{2S}^{(M)}$, $\alpha_{nS}^{(M)}$. Dans un premier temps, cette fonction peut être réduite à une constante, soit α_{1S} , α_{2S} , ... α_{nS} . Ce procédé présente une certaine analogie avec nos conceptions : il nous faut utiliser une fonction ξ que nous pouvons décider de rendre identique à une constante. C'est pourquoi nous avons estimé que la comparaison devait être effectuée dans le cas où la suite de SOKOLOV α_{1S} , α_{2S} , ... α_{nS} était constituée par des constantes, étant donné que les itérations effectuées à l'aide de (62) et de (66) correspondaient à l'hypothèse $\xi = C^{te}$.

Dans ces conditions, les formules de récurrence de SOKOLOV, conduisant à la solution de l'équation de FREDHOLM (espace à une dimension)

$$(70) \quad U(z) = F(z) + \lambda \int_a^b K(x, z) U(x) dx,$$

en prenant $U_{0S}(z) = 0$, sont les suivantes :

$$(71) \left\{ \begin{array}{l} U_{1S}(z) = F(z) + \lambda \alpha_{1S} \int_a^b K(x, z) dx, \\ \text{en posant} \\ \alpha_{1S} = \frac{1}{D(\lambda)} \int_a^b F(z) dz, \\ \text{avec} \\ D(\lambda) = (b - a) - \lambda \int_a^b \int_a^b K(x, z) dz dx \end{array} \right.$$

et

$$(72) \left\{ \begin{array}{l} U_{nS}(z) = F(z) + \lambda \int_a^b K(x, z) [U_{(n-1)S}(x) + \alpha_{nS}] dx \\ \alpha_{nS} = \frac{1}{D(\lambda)} \int_a^b \int_a^b K(x, z) \{ U_{(n-1)S}(z) - U_{(n-2)S}(z) - \alpha_{(n-1)S} \} dz dx \end{array} \right.$$

Par application de (71) et de (72), en notant que

$$D(\lambda) = D(k^2) = 1 + \frac{k^2}{12}, \text{ nous obtenons}$$

$$(73) \left\{ \begin{array}{l} U_{0S}(z) = 0 \\ U_{1S}(z) = \frac{6k^2}{12+k^2} \operatorname{Ch}(k/2) z(z-1) \\ U_{2S}(z) = \frac{k^2 \operatorname{Ch}(k/2)}{2} \left\{ \left[1 + \frac{k^4}{5(12+k^2)^2} \right] z(z-1) + \frac{k^2}{(12+k^2)} (z^4 - 2z^3 + z) \right\} \\ U_{3S}(z) = k^2 \operatorname{Ch}(k/2) \left\{ \frac{k^4}{60(12+k^2)} z^6 - \frac{k^4}{20(12+k^2)} z^5 \right. \\ \quad + \frac{k^2}{24} \left[1 + \frac{k^4}{5(12+k^2)^2} \right] z^4 - \frac{k^2(k^4 + 60k^2 + 720)}{60(12+k^2)^2} z^3 \\ \quad \left. + \left[\frac{1}{2} - \frac{k^6(k^2 + 40)}{1400(12+k^2)^3} \right] z^2 + \frac{k^8 - 100k^6 - 10.080k^4 - 201.600k^2 - 1.209.600}{1400(12+k^2)^3} \right\} \end{array} \right.$$

Les résultats numériques, obtenus pour $k = 4$, à l'aide de cette suite (73) sont rassemblés dans le tableau IV.

La comparaison des valeurs de σ_n^2 , figurant dans les tableaux III et IV, montre que nous avons pour l'exemple traité une convergence nettement supérieure des suites (62) et (66) par rapport à la suite (73).

T A B L E A U I V

- METHODE DE SOKOLOV -

Suite (73)

-31-

z	$U_{1S}(z)$	$U_{2S}(z)$	$U_{3S}(z)$
0 et 1	0	0	0
0,1 et 0,9	- 1,161	- 1,198	- 1,181
0,2 et 0,8	- 2,064	- 1,938	- 1,954
0,3 et 0,7	- 2,709	- 2,363	- 2,440
0,4 et 0,6	- 3,096	- 2,577	- 2,709
0,5	- 3,225	- 2,641	- 2,795
$2 \sigma_n$	5,55	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$7,20 \cdot 10^{-3}$

DEUXIEME EXEMPLE. ETUDE D'UNE EQUATION DIFFERENTIELLE POUR LAQUELLE $g(x)$
EST DIFFERENTE D'UNE CONSTANTE -

Reprenons l'étude d'une équation du type (54), pour laquelle les fonctions $f(x)$ et $g(x)$ ont été choisies telles que la solution recherchée soit exactement

$$(74) \quad U(x) = x^2(x-1)(3x-1)$$

Nous avons retenu la forme analytique (74) parce qu'elle est assez différente de la forme (56). Elle accumule plusieurs difficultés quant à sa résolution : absence de symétrie, existence d'une racine ($x = 1/3$) à l'intérieur du domaine D ($0 \leq x \leq 1$), racine double pour la limite $x = 0$. D'autre part, la fonction $g(x)$ a été prise de la forme :

$$(75) \quad g(x) = -k [1 + (x-1)^2]$$

de manière à traiter un problème pour lequel $g(x)$ ne soit plus identique à une constante ; ici nous avons notamment $g(0) = 2g(1)$.

Ces choix entraînent

$$(76) \quad f(x) = 3kx^6 - 10kx^5 + 15kx^4 - 10kx^3 + (36 + 2k)x^2 - 24x + 2$$

La série de LIOUVILLE-NEUMANN, associée à l'équation de FREDHOLM

$$(77) \quad U(z) = F(z) + k \int_0^1 G(x, z) \frac{g(x)}{k} U(x) dx$$

où $G(x, z)$ est encore donnée par l'expression (57), cependant que

$$(78) \quad F(z) = \int_0^1 F(x) G(x, z) dx \\ = \frac{3k}{56} z^8 - \frac{5k}{21} z^7 + \frac{k}{2} z^6 - \frac{k}{2} z^5 + \frac{18+k}{6} z^4 - 4z^3 + z^2 + \frac{k}{56} z,$$

est sûrement convergente pour [28]

$$(79) \quad |k| \leq \left\{ \iint G(x,z) [1 + (x-1)^2]^2 dx dz \right\}^{-1/2} \text{ soit } |k| \leq 7,927$$

Nous avons pris $k = 10$ ($> 7,927$) et nous avons vérifié numériquement que cette valeur $k = 10$ provoquait effectivement la divergence de la série de LIOUVILLE-NEUMANN (cf. tableau V). Nous avons ensuite appliqué la méthode itérative définie par la relation (34) en utilisant encore $h(x) = x(x - 1)$, cette fonction donnant une valeur A différente de zéro. Toutes les intégrales nécessaires ont été évaluées numériquement à l'aide de la règle de SIMPSON, le pas d'intégration étant fixé à la valeur $\Delta = 0,05$.

Les diverses valeurs numériques intervenant dans le test (50) sont les suivantes

$$(80) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = - 0,002.328.590 \\ B_0 = + 0,033.809.626 \\ C = + 0,016.305.421 \\ \int_0^1 \Phi_1^2(x) dx = + 0,000.588.802.6 \\ \int_0^1 \Omega^2(x) dx = + 0,000.737.831.4 \\ \int_0^1 \Phi_1(x) \Omega(x) dx = + 0,000.577.968.6 \end{array} \right.$$

ce qui nous conduit à deux valeurs des racines ξ_e , soit

$$(81) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_{e1} = - 8,530.663 \\ \xi_{e2} = -18,025.807 \end{array} \right.$$

Les résultats obtenus, jusqu'au 8^{ème} tour d'itération, se trouvent regroupés dans les tableaux VI ($\xi = \xi_{e1}$) et VII ($\xi = \xi_{e2}$). Le tableau VIII permet d'autre part de suivre dans les deux cas l'évolution des paramètres-tests η_n , B_{n-1} et σ_n^2 .

Ici encore, nous avons traité le problème proposé à l'aide de la méthode de SOKOLOV, la suite $\alpha_{1S}, \alpha_{2S}, \dots, \alpha_{nS}$ étant constituée par des constantes. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau IX et le test σ_n^2 ne montre aucune tendance vers la convergence (étude jusqu'à $n = 8$).

T A B L E A U V

SUITE DE LIOUVILLE - NEUMANN

z	$U_{0F}(z)$	$U_{1F}(z)$	$U_{2F}(z)$	$U_{3F}(z)$	$U_{4F}(z)$	$U_{5F}(z)$	$U_{6F}(z)$	$U_{7F}(z)$	$U_{8F}(z)$	$U(z)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	+ 0,0243	0,0436	0,0605	0,0792	0,1023	0,1322	0,1711	0,2220	0,2886	0,0063
0,2	0,0499	0,0841	0,1146	0,1490	0,1920	0,2476	0,3202	0,4151	0,5393	0,0128
0,3	0,0644	0,1056	0,1441	0,1893	0,2467	0,3212	0,4184	0,5457	0,7121	0,0063
0,4	0,0606	0,0995	0,1400	0,1903	0,2554	0,3403	0,4513	0,5965	0,7865	- 0,0192
0,5	0,0363	0,0647	0,1021	0,1521	0,2180	0,3046	0,4178	0,5660	0,7600	- 0,0625
0,6	- 0,0052	0,0083	0,0390	0,0840	0,1446	0,2246	0,3294	0,4665	0,6460	- 0,1152
0,7	- 0,0538	- 0,0545	- 0,0322	0,0043	0,0544	0,1208	0,2078	0,3219	0,4711	- 0,1617
0,8	- 0,0908	- 0,1000	- 0,0860	- 0,0604	- 0,0248	0,0225	0,0847	0,1660	0,2726	- 0,1792
0,9	- 0,0869	- 0,0956	- 0,0890	- 0,0759	- 0,0574	- 0,0328	- 0,0005	0,0418	0,0972	- 0,1377
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2		$5,91.10^{-4}$	$7,42.10^{-4}$	$1,28.10^{-3}$	$2,21.10^{-3}$	$3,79.10^{-3}$	$6,49.10^{-3}$	$1,11.10^{-2}$	$1,90.10^{-2}$	
σ_n										

T A B L E A U VI

$\xi_{el} = -8,530663$

z	$U_0(z) = F(z)$	$U_1(z)$	$U_2(z)$	$U_3(z)$	$U_4(z)$	$U_5(z)$	$U_6(z)$	$U_7(z)$	$U_8(z)$	$U(z) (74)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0243	0,0087	0,0126	0,0315	-0,0031	0,0043	0,0075	0,0068	0,0058	0,0063
0,2	0,0499	-0,0086	0,0282	0,0473	-0,0081	0,0102	0,0156	0,0133	0,0118	0,0123
0,3	0,0644	-0,0060	0,0344	0,0184	-0,0283	0,0058	0,0109	0,0060	0,0047	0,0063
0,4	0,0606	-0,0057	0,0235	-0,0657	-0,0681	-0,0147	-0,0127	-0,0212	-0,0212	-0,0192
0,5	0,0363	-0,0121	-0,0069	-0,1931	-0,1229	-0,0510	-0,0547	-0,0668	-0,0648	-0,0625
0,6	-0,0052	-0,0283	-0,0526	-0,3304	-0,1808	-0,0969	-0,1069	-0,1217	-0,1175	-0,1152
0,7	-0,0538	-0,0525	-0,1013	-0,4291	-0,2232	-0,1394	-0,1541	-0,1694	-0,1637	-0,1617
0,8	-0,0908	-0,0749	-0,1313	-0,4345	-0,2269	-0,1582	-0,1735	-0,1864	-0,1806	-0,1792
0,9	-0,0869	-0,0721	-0,1113	-0,2995	-0,1635	-0,1246	-0,1347	-0,1421	-0,1384	-0,1377
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

T A B L E A U V I I

$$\xi_{e2} = -18,025807$$

z	$U_0(z)=F(z)$	$U_1(z)$	$U_2(z)$	$U_3(z)$	$U_4(z)$	$U_5(z)$	$U_6(z)$	$U_7(z)$	$U_8(z)$	$U(z)(74)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0243	0,1014:-	0,0423:-	0,0048:+	0,0053:+	0,0088:+	0,0089:+	0,0076:+	0,0065:+	0,0063:
0,2	0,0499	0,1867:-	0,0696:-	0,0042:	0,0127:	0,0179:	0,0174:	0,0149:	0,0130:	0,0128:
0,3	0,0644	0,2291:-	0,0851:-	0,0081:	0,0097:	0,0138:	0,0118:	0,0084:	0,0062:	0,0063:
0,4	0,0606	0,2157:-	0,0932:-	0,0232:-	0,0103:-	0,0100:-	0,0141:-	0,0181:-	0,0200:-	0,0192:
0,5	0,0363	0,1497:-	0,0997:-	0,0515:-	0,0477:-	0,0526:-	0,0589:-	0,0629:-	0,0641:-	0,0625:
0,6	0,0052	0,0487:-	0,1093:-	0,0899:-	0,0961:-	0,1059:-	0,1137:-	0,1172:-	0,1174:-	0,1152:
0,7	0,0538	0,0569:-	0,1215:-	0,1281:-	0,1417:-	0,1541:-	0,1621:-	0,1647:-	0,1641:-	0,1617:
0,8	0,0908	0,1279:-	0,1263:-	0,1471:-	0,1624:-	0,1741:-	0,1806:-	0,1822:-	0,1813:-	0,1792:
0,9	0,0869	0,1217:-	0,1005:-	0,1178:-	0,1281:-	0,1352:-	0,1389:-	0,1396:-	0,1390:-	0,1377:
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

T A B L E A U V I I I

- EVOLUTION DES PARAMETRES -

$\xi_{e1} = - 8,530663$						$\xi_{e2} = - 18,025807$					
n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	B_{n-1}	η_n	σ_n^2					
1	0,033810	+ 1,710	$1,722 \cdot 10^{-3}$	0,033810	- 4,000	$9,421 \cdot 10^{-3}$					
2	0,005924	- 1,221	$1,202 \cdot 10^{-3}$	0,099040	0,767	$3,723 \cdot 10^{-2}$					
3	0,019552	- 7,522	$3,578 \cdot 10^{-2}$	- 0,028906	- 0,573	$1,998 \cdot 10^{-3}$					
4	- 0,011411	- 0,591	$1,392 \cdot 10^{-2}$	0,000376	- 0,956	$1,452 \cdot 10^{-4}$					
5	- 0,017320	- 0,503	$2,973 \cdot 10^{-3}$	0,005906	- 1,093	$5,178 \cdot 10^{-5}$					
6	0,003814	- 1,081	$7,316 \cdot 10^{-5}$	0,006156	- 1,100	$2,415 \cdot 10^{-5}$					
7	0,005019	- 1,157	$9,277 \cdot 10^{-5}$	0,004503	- 1,055	$7,289 \cdot 10^{-6}$					
8	0,001689	- 0,969	$1,060 \cdot 10^{-5}$	0,002877	- 1,013	$1,621 \cdot 10^{-6}$					

(A = - 0,002329)

T A B L E A U IX

METHODE DE SOKOLOV

z	$U_{1S}(z)$	$U_{2S}(z)$	$U_{3S}(z)$	$U_{4S}(z)$	$U_{5S}(z)$	$U_{6S}(z)$	$U_{7S}(z)$	$U_{8S}(z)$	$U(z)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	+ 0,0336	- 0,1043	0,2580	- 0,6099	1,4992	- 3,6160	8,7931	- 21,309	0,0063
0,2	0,0659	- 0,1692	0,4330	- 1,0141	2,5014	- 6,0250	14,659	- 35,517	0,0128
0,3	0,0848	- 0,2159	0,5317	- 1,2732	3,1085	- 7,5197	13,263	- 44,282	0,0063
0,4	0,0833	- 0,2570	0,5600	- 1,4236	3,3879	- 8,2842	20,030	- 48,657	- 0,0192
0,5	0,0593	- 0,2966	0,5258	- 1,4828	3,3851	- 8,4252	20,224	- 49,275	- 0,0625
0,6	0,0163	- 0,3304	0,4406	- 1,4524	3,1323	- 7,9918	18,993	- 46,468	- 0,1152
0,7	- 0,0354	- 0,3449	0,3210	- 1,3202	2,6527	- 6,9977	16,398	- 40,332	- 0,1617
0,8	- 0,0770	- 0,3175	0,1887	- 1,0612	1,9638	- 5,3767	12,430	- 30,766	- 0,1792
0,9	- 0,0793	- 0,2162	0,7091	- 0,6379	1,0777	- 3,0853	7,0131	- 17,484	- 0,1377
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
σ_n^2	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$3,77 \cdot 10^{-1}$	2,24	13,18	77,56	$4,56 \cdot 10^{+2}$	$2,69 \cdot 10^{+3}$	

PRINCIPE DE LA RESOLUTION DANS LE CAS DE L'ESPACE INFINI A 3 DIMENSIONS -

La fonction de GREEN $G(M, M')$ associée à l'opérateur Δ est ici

$$(82) \quad G(M, M') = - \frac{1}{4\pi r_{MM'}} .$$

Lorsque nous avons en vue la résolution d'un problème de perturbation de la mécanique quantique, tel qu'il se trouve défini par l'équation (14), la forme (17) de $g(M)$ conduit à une suite d'intégrales

$$(83) \quad \Phi_n(M') = \int g(M) G(M, M') U_{n-1}(M) d\tau .$$

Cette suite, initialisée par

$$(84) \quad U_0(M') = F(M') = \int G(M, M') f(M') d\tau$$

où $f(M')$ est donnée par (17), est toujours rapidement divergente. Dans de telles conditions, il convient de transformer l'équation (16) en

$$(85) \quad \Delta U(M) - k^2 U(M) = f(M) + [g(M) - k^2] U(M) ,$$

car la fonction de GREEN associée à l'opérateur $[\Delta - k^2]$ ne présente plus un tel inconvénient. Cette nouvelle fonction de GREEN est désormais

$$(86) \quad G(M, M') = - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-kr_{MM'}}}{r_{MM'}}$$

et les relations de récurrence (34) deviennent :

$$(87) \quad U_n(M') = F(M') - \frac{A\xi(M') \int [g(M) - k^2] G(M, M') U_{n-1}(M) d\tau}{A[1 - \xi(M')] + \int [g(M)h(M) - \Delta h(M)] U_{n-1}(M) d\tau}$$

Par analogie avec l'expression (35), nous pouvons écrire

$$(88) \quad U_n(M') = F(M') - \eta_n(M') \Phi_n(M'), \text{ avec}$$

$$(89) \quad \Phi_n(M') = \int [g(M) - k^2] G(M, M') U_{n-1}(M) d\tau$$

Si nous nous limitons à des fonctions $\xi(M')$ identifiées à des constantes, nous pourrions encore choisir $\xi = \xi_e$ de telle manière que ξ_e soit racine de l'équation (49). Toutefois, une autre méthode est encore utilisable car (16) et (85) représentent l'équation d'EULER du problème variationnel [21]

$$(90) \quad \delta \int [2F(M) U(M) + g(M) U^2(M) + |\overrightarrow{\text{grad}} U(M)|^2] d\tau = 0$$

Il paraît donc indiqué de prendre ξ_e identique à une racine de

$$(91) \quad \delta \int [2 f(M) U_1(M, \xi) + g(M) U_1^2(M, \xi) + |\overrightarrow{\text{grad}} U_1(M, \xi)|^2] d\tau = 0$$

Compte tenu des notations indiquées par la relation (38), et la fonction $\eta_1(M')$ devenant ici une constante, la condition (91) peut encore être formulée

$$(92) \quad \delta \int \left\{ 2f(M)[F(M) - \eta_1 \Phi_1(M)] + g(M)[F(M) - \eta_1 \Phi_1(M)]^2 + |\overrightarrow{\text{grad}} [F(M) - \eta_1 \Phi_1(M)]|^2 \right\} d\tau = 0$$

Cette dernière équation est équivalente à

$$(93) \quad \delta \int \left\{ -2\eta_1 \Phi_1 f + g(\eta_1 \Phi_1)^2 - 2g\eta_1 F \Phi_1 + |\overrightarrow{\text{grad}} [F - \eta_1 \Phi_1]|^2 \right\} d\tau = 0$$

En effectuant sur (93) une intégration par parties, par suite des conditions aux limites et compte tenu des relations

$$(94) \quad \Delta F(M) = f(M) \quad , \quad \Delta \Phi_1(M) = g(M) F(M) \quad ,$$

nous obtenons

$$(95) \quad \delta \int [\eta_1^2 g \Phi_1 (\Phi_1 - F) - 2\eta_1 g F \Phi_1] d\tau = 0$$

Cette dernière équation est celle qui nous permet en pratique d'obtenir ξ_e .

La variation étudiée devient égale à

$$(96) \quad \frac{d}{d\eta_1} \int [\eta_1^2 g \Phi_1 (\Phi_1 - F) - 2 \eta_1 g F \Phi_1] d\tau = 0, \quad \text{d'où}$$

$$(97) \quad \eta_1 = \frac{\int g F \Phi_1 d\tau}{\int g \Phi_1 (\Phi_1 - F) d\tau}$$

Une fois η_1 connue, ξ_e s'en déduit par la relation (37) soit :

$$(98) \quad \xi_e = \frac{(A + B_o) \eta_1}{A(1 + \eta_1)}$$

ETUDE, A TITRE D'EXEMPLE PHYSIQUE, DE LA RESOLUTION NUMERIQUE DU PROBLEME
DES POLARISABILITES ATOMIQUES DES ELECTRONS S -

Nous nous proposons de traiter maintenant dans le cas de l'espace infini à trois dimensions, un problème simple de perturbation de la Mécanique Quantique : calcul de la polarisabilité des atomes à symétrie sphérique (avec application effective à l'hydrogène et au lithium), en utilisant la technique indiquée au paragraphe précédent. Il convient ici de résoudre l'équation (*)[5]

$$(99) \quad \Delta(\Psi_0 G_z) - G_z \Delta \Psi_0 = 2 H^{(1)} \Psi_0$$

où $H^{(1)}$ représente l'hamiltonien perturbateur du premier ordre, c'est-à-dire

$$(100) \quad H^{(1)} = r \cos \theta = z ,$$

Ψ_0 représente l'orbitale atomique non perturbée, le champ électrique uniforme étant supposé appliqué parallèlement à l'axe Oz.

En posant $U(M) = \Psi_0 G_z$, l'équation (99) peut être mise sous la forme (85), soit

$$(101) \quad \Delta U(M) - k^2 U(M) = 2 H^{(1)} \Psi_0 + \left[\frac{\Delta \Psi_0}{\Psi_0} - k^2 \right] U(M) ,$$

et la résolution de (101) nous permettra d'atteindre la contribution à la polarisabilité de l'orbitale Ψ_0 par la quadrature

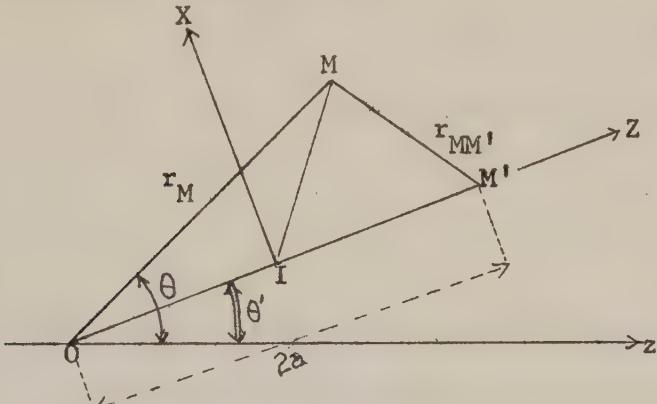
$$(102) \quad \alpha = - 2 \int \Psi_0 H^{(1)} U d\tau .$$

(*) Tous les calculs sont effectués en unités atomiques : a_0 pour les distances, e^2/a_0 pour les énergies et a_0^3 pour les polarisabilités.

Par suite de la forme analytique des orbitales atomiques utilisées [30] [10], nous sommes amenés, lors de la résolution de l'équation (101) à calculer des intégrales du type :

$$(103) \quad \left\{ \begin{aligned} J(M') &= \int \cos \theta \cdot v(r) \cdot G(M, M') \, d\tau \\ &= - \frac{1}{4\pi} \int \frac{z \cdot v(r) \cdot e^{-kr_{MM'}}}{r \cdot r_{MM'}} \, d\tau \end{aligned} \right.$$

En utilisant les coordonnées sphéroïdales λ, μ, φ de centres O et M' (cf. figure) définies par



$$\begin{aligned} \vec{r}_M &= \vec{r} = \vec{OM} \\ \vec{r}_{MM'} &= \vec{M'M} \\ \vec{r}_{M'} &= \vec{r'} = \vec{OM'} \\ |\vec{r}_{M'}| &= 2a \end{aligned}$$

$$\lambda = \frac{r_M + r_{MM'}}{2a} \quad ; \quad 1 \leq \lambda \leq \infty$$

$$\mu = \frac{r_M - r_{MM'}}{2a} \quad ; \quad -1 \leq \mu \leq +1$$

φ : angle de rotation autour de l'axe OM' $0 \leq \varphi \leq 2\pi$; l'intégrale (103) devient

$$(104) \quad \begin{aligned} J(M') &= -a^2 \cos \theta' \left\{ \int v[a(\lambda + \mu)] \cdot e^{-ka(\lambda - \mu)} d\lambda \, d\mu \right. \\ &\quad \left. + \int \lambda \mu \cdot v[a(\lambda + \mu)] \cdot e^{-ka(\lambda - \mu)} d\lambda \, d\mu \right\} \end{aligned}$$

A l'aide d'intégrations par parties, et en effectuant un certain nombre de changements de variables, nous obtenons en définitive une somme d'intégrales à une dimension :

$$J(M') = - \frac{\cos \theta'}{k^3 r'^2} \left\{ (1 + kr') e^{-kr'} \int_0^{r'} v(x) \cdot [kx \cdot \text{Ch}(kx) - \text{Sh}(kx)] dx \right. \\ (105a) \quad \left. + [kr' \cdot \text{Ch}(kr') - \text{Sh}(kr')] \int_{r'}^{\infty} v(x) \cdot [(1 + kx) e^{-kx}] dx \right\}$$

que nous pouvons encore écrire

$$J(M') = - \frac{\cos \theta'}{2k^3 r'^2} \left\{ (1 + kr') e^{-kr'} \int_0^{r'} v(x) \cdot (kx - 1) e^{+kx} dx \right. \\ (105b) \quad \left. + (1 + kr') e^{-kr'} \int_0^{\infty} v(x) \cdot (1 + kx) e^{-kx} dx \right. \\ \left. + (kr' - 1) e^{+kr'} \int_{r'}^{\infty} v(x) \cdot (1 + kx) e^{-kx} dx \right\} .$$

Pour la détermination numérique de ces intégrales, il nous a paru préférable de conduire le calcul sur un espace borné. Ceci est possible, en posant

$$(106) \quad \begin{cases} X = \frac{2}{\pi} \text{Arctg}(x) & (*) \\ x = \text{tg} \left(\frac{\pi}{2} X \right) . \end{cases}$$

La nouvelle variable est telle que $0 \leq X \leq 1$ lorsque $x \geq 0$.

(*) Plus généralement, on pourrait poser $X = \frac{2}{\pi} \text{Arctg}(\Lambda x)$ où Λ est un paramètre que l'on doit choisir en pratique de manière à ne pas exagérer, dans le nouvel espace, les régions correspondant à des densités électroniques très faibles. La valeur $\Lambda = 1$ a effectivement permis des calculs très acceptables pour nos deux exemples.

CALCUL DE LA POLARISABILITE DE L'ATOME D'HYDROGENE -

Cet exemple est intéressant car il permet de comparer à chaque tour d'itération la solution numérique approchée à la solution rigoureuse. En effet, pour $\psi_0 = e^{-r}$ l'équation (99) admet la solution exacte [36]

$$(107) \quad U_e(M) = -z e^{-r} \left(1 + \frac{2}{r}\right),$$

et la polarisabilité, calculée à partir de la formule (102) est $\alpha = 4,5 a_0^3$.

Nous allons maintenant appliquer notre méthode itérative définie par la relation (87) à l'équation (101) ; soit ici

$$(108) \quad \Delta U(M) - k^2 U(M) = 2z e^{-r} + \left(1 - \frac{2}{r} - k^2\right) U(M).$$

Il paraît indiqué de prendre la valeur $k = 1$ car elle simplifie la fonction $g(M) - k^2$; celle-ci devient :

$$(109) \quad g(M) - k^2 = -\frac{2}{r}.$$

Nous avons décidé par ailleurs de prendre pour $h(M)$ la fonction la plus simple conduisant à une valeur non nulle de l'intégrale A : soit $h(M) = z$. Dans ces conditions, on a

$$(110) \quad A = \int f(M)h(M)d\tau = 64 \pi.$$

La résolution peut aussi bien être conduite par voie analytique que par voie numérique. Pour la voie analytique, en utilisant pour certaines intégrations les coordonnées sphéroïdales de pôles O et M' , pour d'autres les coordonnées sphériques, nous aboutissons à des solutions successives,

toutes du type

$$(111) \quad U_n(M') = -z' e^{-r'} (\beta_n + \gamma_n r') \quad (*)$$

A partir de la fonction $U_0(M')$, soit

$$(112) \quad U_0(M') = F(M') = \int f(M) G(M, M') d\tau = -z' e^{-r'} \left(\frac{1+r'}{3} \right),$$

les solutions approchées successives découlant de la relation (88) peuvent être facilement déduites des formules de récurrence ci-après

$$(113) \quad B_{n-1} = \int g(M) h(M) U_{n-1}(M) d\tau = -\varepsilon \pi \left[20 \gamma_{n-1} + 4(\beta_{n-1} - 2\gamma_{n-1}) - 2\beta_{n-1} \right]$$

$$\eta_n = \frac{A \xi}{A[1-\xi] + B_{n-1}}$$

$$\Phi_n(M') = \int [g(M) - k^2] G(M, M') U_{n-1}(M) d\tau$$

$$= -z' e^{-r'} \left[\frac{(3\beta_{n-1} + 2\gamma_{n-1})}{6} + \frac{\gamma_{n-1}}{3} r' \right]$$

Les polarisabilités α_n , obtenues à chaque étape à l'aide de (102), deviennent

$$(114) \quad \alpha_n = 2\beta_n + 5\gamma_n$$

cependant que le paramètre de dispersion σ_n^2 est donné par la relation

$$(115) \quad \sigma_n^2 = \pi \left(Y_n^2 + 5 Y_n T_n + \frac{15}{2} T_n^2 \right)$$

$$\text{avec} \quad Y_n = \beta_n - \beta_{n-1} \quad \text{et} \quad T_n = \gamma_n - \gamma_{n-1}.$$

(*) Il est encore à noter que les solutions successives correspondant à l'emploi de la série de LIOUVILLE-NEUMANN sont également du même type.

Quant au paramètre ξ_e , il a été ajusté

- soit par le test (90), qui nous a conduit en appliquant les formules (97) et (98) aux valeurs suivantes :

$$(116) \quad \eta_1 = - \frac{31}{324} \pi = - 1,645 \ 121 \ 290$$

$$(117) \quad \xi_e = \frac{5\eta_1}{12(1+\eta_1)} = + 1,062 \ 540$$

- soit en rendant minimale l'intégrale $\int [U_2(M, \xi) - U_1(M, \xi)]^2 d\tau$, les valeurs possibles pour ξ_e étant les racines ($\neq 0$) de l'équation (50). Les différentes intégrales intervenant dans (50) ont pour valeurs :

$$(120) \left\{ \begin{array}{l} A = 64 \pi \quad , \quad B_0 = - \frac{112}{3} \pi \quad , \quad C = - \frac{136}{9} \pi \quad , \\ \int \Phi_1^2(M) d\tau = \frac{35}{108} \pi \quad , \quad \int \Phi_1(M) \Omega(M) d\tau = \frac{25}{162} \pi \quad , \quad \int \Omega^2(M) d\tau = \frac{287}{3888} \pi \end{array} \right.$$

d'où $\xi_e = 0,9127$.

Les résultats obtenus par voie analytique (fonctions $U_n(M)$ et polarisabilités α_n) pour les différentes valeurs de ξ_e ($\xi_{e1} = 0,913$, $\xi_{e2} = 1,0625$) ainsi que pour $\xi = 1$ sont rassemblés dans le tableau X. L'évolution correspondante des paramètres B_{n-1} , η_n et σ_n^2 est donnée dans le tableau XI.

Nous avons également effectué complètement la résolution de l'équation (108) à l'aide de la relation de récurrence (87) par voie purement numérique en utilisant les formules (105) et le changement de variable (106),

et en conservant $k = 1$ (pour une meilleure comparaison avec les résultats analytiques) ; les intégrations ont été effectuées à l'aide de la règle de BOOLE au voisinage de $X = 0$ (pas égal à 4.10^{-4}) et de la règle de SIMPSON pour le reste de l'espace (pas égal à 10^{-3}). Les valeurs de ξ_e sont les suivantes :

$$(121) \quad \xi_e = \begin{cases} 1,062497 & (\text{par le test (91) }) \\ 0,91302 & (\text{par le test (49) }) \end{cases}$$

L'évolution des paramètres B_{n-1} , η_n , σ_n^2 et de la polarisabilité (α_n) correspondant aux deux valeurs (121) de ξ_e est donnée par les tableaux XII et XIII. Pour compléter notre étude comparative, nous avons déterminé les quantités précédentes pour la valeur $\xi = 1$ (cf tableau XIV) ; les résultats donnés par la série de LIOUVILLE-NEUMANN sont d'autre part rassemblés dans le tableau XV.

Il apparaît nettement que les résultats déterminés par voie purement numérique sont pratiquement identiques à ceux obtenus par intégration analytique, celle-ci étant possible par suite de la simplicité de la fonction propre non perturbée utilisée.

T A B L E A U X(a)

FONCTIONS	POLARISABILITE:
$U_{ex}(M) = -z e^{-r} (1 + 0,5 r)$	4,5
$U_o(M) = -z e^{-r} (0,3333333 + 0,3333333 r)$	2,333333
$\xi = 0,913$	
$U_1(M) = -z e^{-r} (0,8444444 + 0,5377778 r)$	4,377778
$U_2(M) = -z e^{-r} (0,9233228 + 0,5091676 r)$	4,392484
$U_3(M) = -z e^{-r} (0,9684876 + 0,5040694 r)$	4,457322
$U_4(M) = -z e^{-r} (0,9868706 + 0,5016837 r)$	4,482160
$U_5(M) = -z e^{-r} (0,9945448 + 0,5007000 r)$	4,492590
$U_6(M) = -z e^{-r} (0,9977342 + 0,5002907 r)$	4,496922
$U_7(M) = -z e^{-r} (0,9990591 + 0,5001207 r)$	4,498722
$\xi = 1,0625$	
$U_1(M) = -z e^{-r} (0,7903226 + 0,5161290 r)$	4,161290
$U_2(M) = -z e^{-r} (0,9160169 + 0,5100715 r)$	4,382391
$U_3(M) = -z e^{-r} (0,9648657 + 0,5043047 r)$	4,451255
$U_4(M) = -z e^{-r} (0,9852953 + 0,5018038 r)$	4,479610
$U_5(M) = -z e^{-r} (0,9938522 + 0,5007542 r)$	4,491475
$U_6(M) = -z e^{-r} (0,9974311 + 0,5003152 r)$	4,496438
$U_7(M) = -z e^{-r} (0,9989268 + 0,5001316 r)$	4,498512

T A B L E A U X(b)

FONCTIONS	POLARISABILITE:
$U_{ex}(M) = - z e^{-r}(1 + 0,5 r)$	4,5
$U_0(M) = - z e^{-r}(0,3333333 + 0,3333333 r)$	2,333333
Cas particulier $\xi = 1$	
$U_1(M) = - z e^{-r}(0,8095238 + 0,5238095 r)$	4,238095
$U_2(M) = - z e^{-r}(0,9196787 + 0,5100402 r)$	4,389558
$U_3(M) = - z e^{-r}(0,9663639 + 0,5042045 r)$	4,453750
$U_4(M) = - z e^{-r}(0,9859554 + 0,5017556 r)$	4,480689
$U_5(M) = - z e^{-r}(0,9941430 + 0,5007321 r)$	4,491947
$U_6(M) = - z e^{-r}(0,9975587 + 0,5003052 r)$	4,496643
$U_7(M) = - z e^{-r}(0,9989826 + 0,5001272 r)$	4,498601
Série de LIOUVILLE-NEUMANN ($\eta_n = - 1$)	
$U_1(M) = - z e^{-r}(0,6111111 + 0,4444444 r)$	3,444444
$U_2(M) = - z e^{-r}(0,7870370 + 0,4814814 r)$	3,981481
$U_3(M) = - z e^{-r}(0,8873457 + 0,4938272 r)$	4,243827
$U_4(M) = - z e^{-r}(0,9416152 + 0,4979424 r)$	4,372942
$U_5(M) = - z e^{-r}(0,9701217 + 0,4993141 r)$	4,436814
$U_6(M) = - z e^{-r}(0,9848322 + 0,4997714 r)$	4,468521
$U_7(M) = - z e^{-r}(0,9923399 + 0,4999238 r)$	4,484299

Cas particulier									
$\xi = 0,9130$					$\xi = 1,0625$				
n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2		B_{n-1}	η_n	σ_n^2		
1	- 117,286	- 1,840;3,45	- 117,286	- 1,64516;2,76	- 117,286	-1,714286	2,992	1,013	
2	- 204,636	- 0,98069;3,38	- 195,387	- 1,02729;3,85	- 198,668	-1,012048	1,88	2,32	10^{-1}
3	- 199,973	- 1,00597;3,40	- 199,878	- 1,00557;3,86	- 200,053	-1,005045	3,37	5,47	10^{-1}
4	- 200,705	- 1,00195;5,07	- 200,594	- 1,00219;6,56	- 200,639	-1,002107	5,93	1,32	10^{-2}
5	- 200,910	- 1,00083;8,92	- 200,867	- 1,00091;1,15	- 200,885	-1,000879	1,04	3,21	10^{-3}
6	- 200,999	- 1,00034;1,54	- 200,980	- 1,00038;2,01	- 200,988	-1,000366	1,80	7,90	10^{-4}
7	- 201,036	- 1,00014;2,64	- 201,028	- 1,00016;3,49	- 201,031	-1,000153	3,14	1,96	10^{-4}

$$A = 64 \pi = 201,061930$$

T A B L E A U XII

$$\xi = 0,913$$

n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	α_n
0	0	0	0	2,333333
1	- 117,286	- 1,839452	3,445	4,377169
2	- 204,611	- 0,981035	$3,38 \cdot 10^{-3}$	4,392491
3	- 199,974	- 1,005961	$3,40 \cdot 10^{-3}$	4,457303
4	- 200,705	- 1,001947	$5,07 \cdot 10^{-4}$	4,482150
5	- 200,910	- 1,000829	$8,93 \cdot 10^{-5}$	4,492583
6	- 200,999	- 1,000343	$1,54 \cdot 10^{-5}$	4,496917
7	- 201,036	- 1,000142	$2,66 \cdot 10^{-6}$	4,498717
8	- 201,051	- 1,000058	$4,59 \cdot 10^{-7}$	4,499465
9	- 201,058	- 1,000024	$7,91 \cdot 10^{-8}$	4,499775
10	- 201,060	- 1,000009	$1,36 \cdot 10^{-8}$	4,499904
11	- 201,061	- 1,000003	$2,35 \cdot 10^{-9}$	4,499957
12	- 201,0618	- 1,0000007	$4,07 \cdot 10^{-10}$	4,499980
$A = 64 \pi = 201,061930$				

T A B L E A U XIII

$$\xi = 1,062$$

n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	α_n
0	0	0	0	2,333333
1	- 117,286	- 1,645161	2,755	4,161290
2	- 195,387	- 1,027289	$3,85 \cdot 10^{-2}$	4,382383
3	- 199,878	- 1,005572	$3,86 \cdot 10^{-3}$	4,451251
4	- 200,594	- 1,002193	$6,56 \cdot 10^{-4}$	4,479606
5	- 200,867	- 1,000913	$1,15 \cdot 10^{-4}$	4,491471
6	- 200,981	- 1,000381	$2,01 \cdot 10^{-5}$	4,496434
7	- 201,028	- 1,000159	$3,51 \cdot 10^{-6}$	4,498508
8	- 201,048	- 1,000066	$6,13 \cdot 10^{-7}$	4,499375
9	- 201,056	- 1,000027	$1,07 \cdot 10^{-7}$	4,499737
10	- 201,060	- 1,000011	$1,86 \cdot 10^{-8}$	4,499887
11	- 201,061	- 1,000004	$3,25 \cdot 10^{-9}$	4,499951
12	- 201,0617	- 1,000001	$5,68 \cdot 10^{-10}$	4,499977
$A = 64 \pi = 201,061930$				

T A B L E A U XIV

Cas particulier

$$\xi = 1$$

n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	α_n
0	0	0	0	2,333333
1	- 117,286	- 1,714283	2,992	4,238092
2	- 198,669	- 1,012047	$1,88 \cdot 10^{-2}$	4,389554
3	- 200,053	- 1,005044	$3,37 \cdot 10^{-3}$	4,453746
4	- 200,639	- 1,002106	$5,93 \cdot 10^{-4}$	4,480635
5	- 200,886	- 1,000878	$1,04 \cdot 10^{-4}$	4,491943
6	- 200,989	- 1,000365	$1,80 \cdot 10^{-5}$	4,496639
7	- 201,031	- 1,000151	$3,14 \cdot 10^{-6}$	4,498597
8	- 201,049	- 1,000063	$5,45 \cdot 10^{-7}$	4,499413
9	- 201,057	- 1,000025	$9,46 \cdot 10^{-8}$	4,499753
10	- 201,060	- 1,000010	$1,64 \cdot 10^{-8}$	4,499895
11	- 201,061	- 1,000004	$2,84 \cdot 10^{-9}$	4,499954
12	- 201,0618	- 1,0000009	$4,92 \cdot 10^{-10}$	4,499978
$A = 64 \pi = 201,061930$				

T A B L E A U XV

Suite de LIOUVILLE-NEUMANN

n	σ_n^2	α_n
0	0	2,333333
1	1,018	3,444444
2	2,32 10^{-1}	3,981481
3	5,47 10^{-2}	4,243827
4	1,32 10^{-2}	4,372943
5	3,21 10^{-3}	4,436814
6	7,90 10^{-4}	4,468522
7	1,96 10^{-4}	4,484299
8	4,86 10^{-5}	4,492163
9	1,21 10^{-5}	4,496086
10	3,01 10^{-6}	4,498045
11	7,52 10^{-7}	4,499023
12	1,88 10^{-7}	4,499512

CALCUL DE LA POLARISABILITE DE L'ATOME DE LITHIUM -

Etant donné les résultats satisfaisants que nous avons obtenus lors de la détermination de la polarisabilité de l'atome d'hydrogène par voie purement numérique, nous avons décidé d'appliquer la même méthode itérative à la résolution de l'équation (101), dans le cas de l'orbitale 2s du lithium. Cette fois, la résolution analytique ne peut guère être envisagée, car il n'existe plus de formules de récurrence relativement simples, analogues à (111).

Pour représenter l'orbitale 2s, nous avons choisi la fonction de DUNCANSON et COULSON [10], soit

$$(122) \quad \Psi_{2s} = \sqrt{(\mu^5/3\pi N)} [re^{-\mu r} - (3A_1/\mu)e^{-\mu br}]$$

avec les valeurs suivantes des paramètres

$$(123) \quad \begin{cases} \mu = 0,658 & , & b = 3,43 \\ A_1 = 0,633552 & , & N = 0,950880 \end{cases}$$

Comme la fonction Ψ_{2s} (122) n'est pas ici une solution exacte pour un électron soumis à l'action simultanée du champ électrique du noyau et du champ électrique moyen dû à la présence des deux électrons 1s, il en résulte une difficulté que nous n'avions pas rencontrée dans le cas de l'atome d'hydrogène, pour lequel la fonction propre était rigoureuse. L'équation (101), soit ici

$$(124) \quad \Delta U(M) - k^2 U(M) = 2 H^{(1)} \Psi_{2s} + \left[\frac{\Delta \Psi_{2s}}{\Psi_{2s}} - k^2 \right] U(M) ,$$

contient un rapport $\Delta\Psi_{2s}/\Psi_{2s}$ pour lequel les zéros (surfaces nodales) de $\Delta\Psi_{2s}$ et de Ψ_{2s} se trouvent très légèrement décalés.

Il en résulte une zone de valeurs infiniment grandes de $\Delta\Psi_{2s}/\Psi_{2s}$, ce qui n'est pas tolérable pour la résolution de (124).

Or, la meilleure orbitale Ψ_{2s} devrait satisfaire à l'équation

$$(125) \quad \Delta\Psi_{2s} + 2[E_{2s} - V(r)]\Psi_{2s} = 0 \quad ,$$

pour laquelle on aurait

$$(126) \quad V(r) = -\frac{3}{r} + 2 \int \frac{\Psi_{1s}^2(1)}{r_{12}} dr_1 \quad .$$

L'expression (126) correspond précisément à un potentiel $V(r)$ constitué par la somme du potentiel dû au noyau et du potentiel moyen dû à la présence des deux électrons $1s$. Nous pourrions donc prendre pour le rapport $\Delta\Psi_{2s}/\Psi_{2s}$ la nouvelle valeur

$$(127) \quad \left[\frac{\Delta\Psi_{2s}}{\Psi_{2s}} \right]' = 2 [V(r) - E_{2s}] \quad ,$$

pour laquelle il n'y a plus de discontinuité d'ordre infini. En prenant pour Ψ_{1s} la fonction établie par DUNCANSON et COULSON [10], soit

$$(128) \quad \Psi_{1s} = \sqrt{\mu^3 a^3 / \pi} e^{-\mu ar} \quad ,$$

avec $a = 4,09$ et $\mu = 0,658$, nous obtenons pour $V(r)$ défini par (126)

$$(129) \quad \left\{ \begin{aligned} V(r) &= -\frac{3}{r} + 2 \left\{ \frac{1}{r} [1 - (1 + \mu ar) e^{-2\mu ar}] \right\} \\ &= -\frac{1}{r} - 2 \left(\mu a + \frac{1}{r} e^{-\mu ar} \right) \end{aligned} \right.$$

L'énergie E_{2s} est d'autre part connue par la quadrature

$$\begin{aligned}
 E_{2s} &= \int \Psi_{2s} H \Psi_{2s} d\tau = \int \Psi_{2s} \left[-\frac{1}{2} \Delta + V(r) \right] \Psi_{2s} d\tau \\
 &= \frac{4}{3N} \left\{ \left[-\frac{3}{8} - \frac{9A_1^2}{4b^2} + \frac{12 A_1}{(b+1)^3} - \frac{9A_1^2 (2a+b)}{2(a+b)^3} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{24 A_1 (5a+b+1)}{(2a+b+1)^4} - \frac{3(3a+1)}{4(a+1)^5} \right] \mu \right. \\
 &\quad \left. + \left[\frac{1}{8} + \frac{9A_1^2}{8b} + \frac{6A_1 b(b-2)}{(b+1)^4} \right] \mu^2 \right\} \\
 &= -0,185314 \quad e^2/a_0
 \end{aligned}
 \tag{130}$$

Il s'ensuit

$$\left[\frac{\Delta \Psi_{2s}}{\Psi_{2s}} \right]' = -\frac{1}{r} - 2 \left(\mu a + \frac{1}{r} \right) e^{-\mu ar} + 0,370628 \quad (*)
 \tag{131}$$

La valeur (127) étant portée dans (124), nous avons résolu numériquement cette équation "modifiée" à l'aide de notre méthode itérative. Du point de vue pratique, nous avons procédé de la même façon que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en conservant toujours la valeur $k = 1$.

Les valeurs de ξ_e sont les suivantes

$$\xi_e = \begin{cases} 0,786054 & \text{(par application du test (91))} \\ 0,9988 & \text{(par application du test (49))} \end{cases}
 \tag{133}$$

(*) Le rapport

$$\frac{\int \left[\left(\frac{\Delta \Psi_{2s}}{\Psi_{2s}} \right)' - \left(\frac{\Delta \Psi_{2s}}{\Psi_{2s}} \right) \right]^2 d\tau}{\int \left(\frac{\Delta \Psi_{2s}}{\Psi_{2s}} \right)^2 d\tau}
 \tag{132}$$

permet de tester l'écart existant entre l'estimation $\left(\frac{\Delta \Psi_{2s}}{\Psi_{2s}} \right)'$ déduit de (127) et $\frac{\Delta \Psi_{2s}}{\Psi_{2s}}$. On obtient pour ce rapport $2,4 \cdot 10^{-2}$.

Les tableaux XVI, XVII et XVIII permettent de suivre l'évolution des paramètres tests et de la polarisabilité $\alpha_n(2s)$ pour les deux valeurs (133) de ξ_e ainsi que dans le cas de l'utilisation de la série de LIOUVILLE-NEUMANN. Ces tableaux sont respectivement les analogues des tableaux XII, XIII et XV précédemment établis pour l'atome d'hydrogène.

Remarques : L'examen des tableaux XVI, XVII et XVIII montre que :

1°) les paramètres tests B_{n-1} , η_n et σ_n^2 évoluent favorablement pour les deux valeurs (133) de ξ_e .

(B_{n-1} tend bien vers $-A$, η_n vers -1 et σ_n^2 vers zéro)

2°) la polarisabilité partielle $\alpha(2s)$ est sensiblement égale à $197 a_0^3$

3°) la suite (87) est très nettement plus convergente que la suite de LIOUVILLE-NEUMANN. Toutefois, le nombre d'itérations nécessaires est plus élevé que dans le cas de l'atome d'hydrogène.

COMPARAISON DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX -

En comparant la valeur obtenue ($\alpha(2s) = 197 a_0^3 = 29,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) aux résultats théoriques trouvés par d'autres auteurs et aux résultats expérimentaux (cf tableau XIX), il apparaît que notre estimation de $\alpha(2s)$ est très légèrement supérieure aux autres valeurs proposées. Nous pensons que les écarts observés peuvent notamment provenir du remplacement de $\Delta \Psi_{12s} \Psi_{12s}$ dans (124) par l'approximation $[\Delta \Psi_{12s} \Psi_{12s}]'$ (cf (127) et (132)). L'emploi d'une fonction Ψ_{12s} plus proche de la solution rigoureuse que celle calculée par DUNCANSON-COULSON, réduirait les différences existant entre $\Delta \Psi_{12s} \Psi_{12s}$ et $[\Delta \Psi_{12s} \Psi_{12s}]'$ et devrait en

conséquence conduire à une valeur de $\alpha(2s)$ encore plus sûre. Nous n'avons pas examiné plus avant ce problème, le but essentiel du présent travail étant de bien montrer les possibilités d'application de la méthode envisagée pour la résolution des problèmes de perturbation au moyen d'une équation intégrale.

$$\xi = 0,786054$$

n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	α_n	n	B_{n-1}	η_n	σ_n^2	α_n
0	---	---	---	20,32	18	-1450,317	-1,001466	$1,73 \cdot 10^{-2}$	193,87
1	-179,235	8,685193	$1,01 \cdot 10^{+3}$	-135,13	19	-1450,572	-1,001241	$1,25 \cdot 10^{-2}$	194,38
2	1184,302	0,763464	$2,56 \cdot 10^{+3}$	111,74	20	-1450,794	-1,001047	$9,04 \cdot 10^{-3}$	194,81
3	-968,397	-1,735220	$2,75 \cdot 10^{+2}$	192,53	21	-1450,985	-1,000879	$6,51 \cdot 10^{-3}$	195,17
4	-1644,457	-0,855700	$2,76 \cdot 10^{+1}$	167,00	22	-1451,150	-1,000735	$4,67 \cdot 10^{-3}$	195,48
5	-1405,146	-1,042797	3,48	175,62	23	-1451,291	-1,000611	$3,35 \cdot 10^{-3}$	195,75
6	-1455,504	-0,996928	$2,23 \cdot 10^{-1}$	176,65	24	-1451,411	-1,000506	$2,39 \cdot 10^{-3}$	195,97
7	-1443,184	-1,007773	$4,56 \cdot 10^{-1}$	179,43	25	-1451,513	-1,000416	$1,71 \cdot 10^{-3}$	196,16
8	-1446,495	-1,004836	$2,81 \cdot 10^{-1}$	181,57	26	-1451,601	-1,000339	$1,22 \cdot 10^{-3}$	196,32
9	-1446,236	-1,005065	$2,38 \cdot 10^{-1}$	183,63	27	-1451,675	-1,000274	$8,67 \cdot 10^{-4}$	196,45
10	-1446,920	-1,004459	$1,81 \cdot 10^{-1}$	185,45	28	-1451,737	-1,000219	$6,16 \cdot 10^{-4}$	196,56
11	-1447,411	-1,004026	$1,40 \cdot 10^{-1}$	187,07	29	-1451,790	-1,000173	$4,38 \cdot 10^{-4}$	196,66
12	-1447,943	-1,003556	$1,06 \cdot 10^{-1}$	188,50	30	-1451,835	-1,000136	$3,11 \cdot 10^{-4}$	196,74
13	-1448,437	-1,003121	$8,00 \cdot 10^{-2}$	189,75	31	-1451,873	-1,000100	$2,21 \cdot 10^{-4}$	196,81
14	-1448,897	-1,002715	$5,97 \cdot 10^{-2}$	190,84	32	-1451,905	-1,000072	$1,57 \cdot 10^{-4}$	196,86
15	-1449,316	-1,002346	$4,42 \cdot 10^{-2}$	191,78	33	-1451,932	-1,000049	$1,11 \cdot 10^{-4}$	196,91
16	-1449,691	-1,002016	$3,25 \cdot 10^{-2}$	192,59	34	-1451,955	-1,000029	$7,88 \cdot 10^{-5}$	196,95
17	-1450,024	-1,001723	$2,38 \cdot 10^{-2}$	193,28	35	-1451,974	-1,000012	$5,59 \cdot 10^{-5}$	196,98

$$\xi = 0,9982$$

n	$B_n - 1$	η_n	σ_n^2	α_n	n	$B_n - 1$	η_n	σ_n^2	α_n
0	---	---	---	20,32	18	- 1449,774	- 1,001529	1,90 10^{-2}	193,69
1	- 179,235	- 8,170730	8,98 10^{+2}	166,56	19	- 1450,108	- 1,001298	1,38 10^{-2}	194,22
2	- 1462,004	- 0,993141	1,33	166,69	20	- 1450,398	- 1,001097	10^{-2}	194,67
3	- 1447,598	- 1,003036	9,70 10^{-1}	168,76	21	- 1450,649	- 1,000924	7,22 10^{-3}	195,05
4	- 1445,532	- 1,004471	7,39 10^{-1}	171,18	22	- 1450,866	- 1,000774	5,19 10^{-3}	195,38
5	- 1444,422	- 1,005244	5,91 10^{-1}	173,73	23	- 1451,052	- 1,000646	3,73 10^{-3}	195,66
6	- 1443,986	- 1,005548	4,80 10^{-1}	176,26	24	- 1451,211	- 1,000536	2,67 10^{-3}	195,89
7	- 1444,008	- 1,005533	3,89 10^{-1}	178,69	25	- 1451,346	- 1,000442	1,91 10^{-3}	196,09
8	- 1444,328	- 1,005310	3,12 10^{-1}	180,96	26	- 1451,462	- 1,000363	1,36 10^{-3}	196,26
9	- 1444,832	- 1,004958	2,47 10^{-1}	183,05	27	- 1451,560	- 1,000295	9,75 10^{-4}	196,40
10	- 1445,437	- 1,004538	1,94 10^{-1}	184,92	28	- 1451,644	- 1,000237	6,95 10^{-4}	196,52
11	- 1446,083	- 1,004088	1,50 10^{-1}	186,60	29	- 1451,714	- 1,000189	4,95 10^{-4}	196,63
12	- 1446,731	- 1,003638	1,14 10^{-1}	188,08	30	- 1451,774	- 1,000147	3,52 10^{-4}	196,71
13	- 1447,356	- 1,003204	8,63 10^{-2}	189,38	31	- 1451,825	- 1,000112	2,50 10^{-4}	196,78
14	- 1447,941	- 1,002798	6,47 10^{-2}	190,51	32	- 1451,868	- 1,000083	1,78 10^{-4}	196,84
15	- 1448,477	- 1,002426	4,81 10^{-2}	191,49	33	- 1451,904	- 1,000058	1,27 10^{-4}	196,89
16	- 1448,961	- 1,002091	3,55 10^{-2}	192,34	34	- 1451,934	- 1,000037	8,99 10^{-5}	196,94
17	- 1449,393	- 1,001792	2,60 10^{-2}	193,06	35	- 1451,960	- 1,000019	6,39 10^{-5}	196,97

T A B L E A U XVIII

SUITE de LIOUVILLE-NEUMANN

n	σ_n^2	α_n
0	----	20,32
1	13,45	38,22
2	10,55	54,07
3	8,36	68,16
4	6,69	80,73
5	5,38	91,99
10	1,92	133,33
15	7,14 10^{-1}	158,13
20	2,69 10^{-1}	173,24
25	1,02 10^{-1}	182,50
30	3,85 10^{-2}	188,19
35	1,46 10^{-2}	191,69
40	5,54 10^{-3}	193,85
45	2,10 10^{-3}	195,18
50	7,97 10^{-4}	196,00
55	3,03 10^{-4}	196,50
60	1,15 10^{-4}	196,81
65	4,36 10^{-5}	197,00

T A B L E A U X I X

POLARISABILITE DE L'ATOME DE LITHIUM

(unité : 10^{-24} cm^3)

RESULTATS EXPERIMENTAUX

AUTEURS

RESULTATS THEORIQUES

AUTEURS

	α		α
FUES [13]	27	HASSE [22]	21,5
SCHEFFERS & STARK [35]	12	GUY-HARRAND & TILLIEU [16]	21,7
DRECHSLER & MULLER [9]	16^{+3}	SUNDBOM [40]	20
SALOP, POLLACK & BEDERSON [34]	20^{+3}	DALGARNO & KINGSTON [6]	$24,4 \pm 2,4$
CHAMBERLAIN & ZORN [4]	22^{+2}	PARKINSON [31]	25
		STERNHEIMER [39]	24,9
		Par la présente méthode	29,2

C O N C L U S I O N -

A la fin de ce travail, nous pouvons résumer brièvement les principales caractéristiques de la méthode mise au point.

1°) Les équations du type

$$\Delta U(M) = f(M) + g(M)U(M)$$

peuvent être transformées en des équations de FREDHOLM, les conditions aux limites étant précisées. Malheureusement les méthodes pratiques de résolution de ce type d'équation intégrale (LIOUVILLE-NEUMANN - SOKOLOV) conduisent assez souvent à des suites divergentes. Pour atteindre les solutions recherchées, nous avons en conséquence effectué des modifications permettant effectivement de former des suites convergentes, après utilisation de certains critères pour choisir les fonctions a priori arbitraires que nous avons dû introduire dans les relations analytiques. Cette présence de fonctions arbitraires $[h(M) \text{ et } \xi(M)]$ a l'avantage de conférer une grande souplesse à la méthode proposée lors des applications. Des paramètres-tests, dont l'emploi a été discuté, permettent de vérifier l'évolution favorable des solutions approchées successives.

2°) Du point de vue pratique, nous avons comparé la technique découlant de la suite de LIOUVILLE-NEUMANN à notre méthode itérative pour

- deux équations différentielles du second ordre (espace borné à une dimension)

- les équations aux dérivées partielles du second ordre (espace infini à trois dimensions) correspondant à un problème physique de perturbation de la Mécanique Quantique : calcul de la polarisabilité de l'atome d'hydrogène et de l'atome de lithium.

Dans tous les cas traités, notre méthode conduit à la solution désirée cependant que la suite de LIOUVILLE-NEUMANN est, soit inopérante, soit de convergence nettement moins rapide.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] - ABBOTT J.A. et BOLTON H.C - Proc. Roy. Soc., A 216 , 477 (1953)
- [2] - BAUDET J., TILLIEU J., GUY J. - C.R. Acad. Sc., 244, 1756 et 2920(1957)
- [3] - CABARET F. - Thèse doctorat-ès-Sciences, PARIS (1963)
- [4] - CHAMBERLAIN G.E. et ZORN J.C. - Bull. Am. Phys. Soc., 7, 70 (1962)
- [5] - DALGARNO A.- Adv. Phys., 11 , 44 , 281 (1962) (Références)
- [6] - DALGARNO A. et KINGSTON A.E. - Proc. Roy. Soc., A 250, 422 (1959)
- [7] - DALGARNO A. et STEWART A.L. - Proc. Roy. Soc., A 238, 269 (1956)
- [8] - DIDRY J. - Thèse Doctorat en Pharmacie, PARIS (1963) (Références)
- [9] - DRECHSLER M. et MÜLLER E.W. - Z. Phys., 132, 195 (1952)
- [10] - DUNCANSON W.E. et COULSON C.A. - Proc. Roy. Soc. Edinburgh (A), 62, 37 (1944)
- [11] - DUPONT-BOURDELET F., TILLIEU J. et GUY J. - J. Phys. Rad., 21, 776 (1960)
- [12] - EASTHOPE C.E. - Proc. Cambridge Phil. Soc., 32, 260 (1936)
- [13] - FUES E. - Z. Phys., 82, 536 (1933)
- [14] - GOURSAT E. - Cours d'Analyse Mathématique - 5^{ème} éd. - GAUTHIER-VILLARS - (1956)
- [15] - GUY J. et HARRAND - C.R. Acad., 234 , 616 (1952)
- [16] - GUY J., HARRAND M. et TILLIEU J. - Ann. de Phys., 9, 373 (1954)
- [17] - GUY J. et CABARET F. - C.R. Acad. Sc., 252, 2854 (1961)
- [18] - GUY J. et SALES A. - C.R. Acad. Sc., 257, 2812 (1963)

- [19] - GUY J., DIDRY J.R. et SALES A. - C.R. Acad.Sc., 256, 2808 (1963)
- [20] - GUY J., SALES A. et JOLY-CABARET F. - J. Phys., 26, 335 (1965)
- [21] - GUY J., SALES A., BRAMI-DEPAUX B. et JOLY-CABARET F. - C.R. Sc. Acad.,
265, 109 (1967)
- [22] - HASSE H.R. - Proc. Camb. Philos. Soc., 27, 71 (1931)
- [23] - HYLLERAAS, E.A. - Z. Phys., 71, 739 (1931)
- [24] - JAFFE, G. - Z. Phys., 87, 535 (1934)
- [25] - par exemple KRAMERS H.A., Quantum mechanics (North Holland Publ. C°)
(1956) p.188
- [26] - LUCHKA A. YUR.- The method of averaging functional corrections,
Academic Press, (1963)
- [27] - MARGENAU H. et MURPHY G.M. - The mathematics of Physics and Chemistry,
New-York, 1 (1956)
- [28] - MIKHLIN S.G - Integral equations - Pergamon Press, édit. Londres (1957)
- [29] - MORSE et FESHBACH - Methods of Theoretical Physics (Mc Graw-Hill Book
Company) (1953)
- [30] - MORSE P.M., YOUNG L. et HAURWITZ E.S. - Phys. Rev., 48, 948 (1935)
- [31] - PARKINSON D. - Proc. Phys. Soc., 75, 169 (1959)
- [32] - SALES A., CABARET F. et GUY J. - J. Phys., 23, 258 (1962)
- [33] - SALES A., B. BRAMI-DEPAUX et J. GUY - R.I.R.O. - 10, 3 (1968)
- [34] - SALOP A., POLLACK E. et BEDERSON B - Phys. Rev., 124, 1431 (1961)
- [35] - SCHEFFERS H. et STARK J. - Z. Phys., 35, 625 (1934)
- [36] - SLATER J.C. et KIRKWOOD J.G. - Phys. Rev., 37, 682 (1931)
- [37] - SMIRNOV V.I. - A course of Higher mathematics (Pergamon Press) IV (1964)

- [38] - STEPHEN M.J. - Proc. Roy. Soc., A 243,264 (1957)
- [39] - STERNHEIMER R.M. - Phys. Rev., 127, 1220 (1962)
- [40] - SUNDBOM M. - Ark. Fys., 13, 536 (1958)
- [41] - TILLIEU J. et GUY J. - C.R. Acad. Sci., 236, 2222 (1953)
- [42] - TILLIEU J. et GUY J. - C.R. Acad. Sci.,239, 1203 et 1283 (1954)
- [43] - TILLIEU J. - Ann. Phys. 2, 471 et 631 (1957)

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME

- Introduction	1
- Théorie des perturbations	3
- Théorie des variations	5
- Possibilité de transformation des équations définissant $\vec{G}_k$ en équations de FREDHOLM	8
- Méthodes de résolution des équations de FREDHOLM	9

CHAPITRE II

RECHERCHE D'UNE NOUVELLE METHODE DE RESOLUTION DE L'EQUATION $\Delta U(M) = f(M) + g(M)U(M)$ ASSORTIE DE CONDITIONS AUX LIMITES

- <u>Principe de la résolution dans le cas des espaces finis</u>	13
- Remarques importantes concernant le principe de la résolution précédente	17
- Considération sur la pratique de la résolution	18
- Etude de deux exemples simples	
- <u>Premier exemple</u> . Etude de l'équation correspondant à $f(x) = k^2 \text{Ch}(k/2)$, $g(x) = k^2$	20
- Emploi de la méthode de SOKOLOV pour $U''(x) = k^2 \text{Ch}(k/2) + k^2 U(x)$	28
- <u>Deuxième exemple</u> . Etude d'une équation différentielle pour laquelle $g(x)$ est différente d'une constante	32

- <u>Principe de la résolution dans le cas de l'espace infini à 3 dimensions</u>	40
- Etude, à titre d'exemple physique, de la résolution numérique du problème des polarisabilités atomiques des électrons S.	43
- Calcul de la polarisabilité de l'atome d'hydrogène	46
- Calcul de la polarisabilité de l'atome de Lithium	57
- Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux,....	60
- Conclusion	66

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le Mai 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

